

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Johanna Koivisto

LYIJYTTÖMÄN JUOTELIITOKSEN MIKRORAKENNE

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 2.4.2004

Työn valvoja: 

Professori Jorma Kivilahti

Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Työn ohjaaja: 

DI Toni Mattila

Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

**TEKNILLINEN
KORKEAKOULU**

**DIPLOMITYÖN
TIIVISTELMÄ**

Tekijä:	Johanna Koivisto
Työn nimi:	Lyijyttömän juoteliitoksen mikrorakenne
Päivämäärä:	2.4.2004
Sivumäärä:	73
Osasto:	Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto
Professuuri:	S-113 Elektroniikan valmistustekniikka
Työn valvoja:	Professori Jorma Kivilahti, TKK, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto
Työn ohjaaja:	DI Toni Mattila, TKK, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto
<p>Elektroniikkakokoonpanojen pienentyessä, komponenttien tehon ja kannettavien laitteiden lisääntyessä kokoonpanon juoteliitokset kokevat entistä rasittavampia käyttöympäristöjä. Siirtyminen uusiin lyijyttömiin juotemateriaaleihin tuo vielä yhden lisähaasteen elektroniikkakokoonpanojen kehitystyöhön. Juoteliitosten luotettavuus on tämän takia tulevaisuudessa entistäkin tärkeämpää.</p> <p>Tämän työn tarkoitus on selvittää, millaisia rakenteita SnAgCu-juoteliitoksissa esiintyy juottamisen jälkeen sekä selvittää juotteen jähmettymiskäyttäytymistä. Työn teoriaosassa käsitellään pintaliitostekniikkaa, lyijytöntä juottamista, sekä jähmettymisteoriaa. Kokeellisessa osassa selvitetään SnAgCu-juotteen jähmettymiskäyttäytymistä differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla ja jähmettyneiden juoteliitosten rakennetta poikkileikkauksnäytteistä optisella mikroskoopilla. Metallien välisen yhdisteiden jakautumista juoteliitoksessa tutkitaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.</p> <p>Työn tulosten toivotaan antavan viitettä siitä, millaisia rakenteita juoteliitoksissa esiintyy. On luultavaa, että juoteliitosten rakenne vaikuttaa liitosten mekaaniseen kestävyys, joten jähmettymisrakenteen ja erityisesti siihen vaikuttavien tekijöiden ymmärtäminen paremmin on erittäin tärkeää luotettavien kokoonpanojen valmistamiseksi.</p>	
Avainsanat:	lyijytön juottaminen, SnAgCu, mikrorakenne, jähmettyminen

Author:	Johanna Koivisto
Title of Thesis:	Microstructure of lead-free solder joint
Date:	2.4.2004
Number of Pages:	73
Department:	Department of Electrical and Communications Engineering
Professorship:	S-113 Electronics Production Technology
Supervisor:	Professor Jorma Kivilahti, Department of Electrical and Communications Engineering
Instructor:	M.Sc.(Tech.) Toni Mattila, Department of Electrical and Communications Engineering
	<p>Electronic devices are becoming ever smaller, power density of components is increasing and more and more devices are portable. Owing to these reasons solder joints in devices experience more harsh environments than before. Further, the employment of lead-free solders, components and printed circuit boards increase greatly the complexity of the interconnection metallurgy as compared with the present tin/lead-based electronics. What has been stated above mean that the reliability of solder joints is even more important than before.</p> <p>The aim of this work is to determine the microstructures present in the as-soldered SnAgCu-solder joints and shed some light to the solidification behaviour of the solder. In the theoretical part surface mount technology, lead-free soldering and basis of solidification theory are discussed. In the experimental part of the thesis the solidification of SnAgCu-solder is studied with differential scanning calorimetry and the structure of joints with optical microscopy. Distribution of intermetallics compounds is examined with scanning electron microscope.</p> <p>With this work we hope to find out, what kind of structures can exist in solder joints. It is very likely that structures affect the mechanical reliability of the joints. Thus, better knowledge about the solidification structure and its evolution during use is of utmost importance in our efforts to ensure reliability of the increasingly complex electronic devices.</p>
Keywords:	lead-free soldering, SnAgCu, microstructure, solidification

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Teknillisen korkeakoulun Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osaston Elektroniikan valmistustekniikan laboratoriossa osana elektroniikan koon pienenemistä ja siitä johtuvia ilmiöitä tutkivaa IMR-projektia (Impact of Miniaturization on Manufacturing and Reliability of Electronics). Projekti toteutetaan yhdessä Tekesin ja teollisuuden kanssa.


Kiitän työn valvojaa professori Jorma Kivilahtea mielenkiintoisesta ja haastavasta aiheesta sekä opastuksesta työn aikana.

Haluan kiittää myös työn ohjaajaa Toni Mattilaa arvokkaasta avusta.

Erityisen suuri kiitos kuuluu Tomi Laurilalle hänen lukuisista neuvoistaan ja aktiivisesta avusta työn aikana. Käytännön työssä avustaneet Kari Lounatmaa ja Hanna Järvelä ansaitsevat myös kiitokset. Koko Elektroniikan valmistustekniikan laboratorion henkilökuntaa kiitän mukavasta työilmapiiristä, lukuisista neuvoista ja avusta työn aikana.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni ja Mikkoa tuesta, kannustuksesta ja kärsivällisyydestä opintojeni aikana.

Espoossa 2.4.2004



Johanna Koivisto

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. PINTALIITOSTEKNIikka JA LUOTETTAVUUS	2
2.1 LYIJYTÖN JUOTTAMINEN	3
2.2 LYIJYN HAITALLISUUS	5
2.3 LYIJYTTÖMÄT JUOTTEET	6
2.3.1 Juote-ehdokkaat	8
2.3.2 Materiaalien yhteensopivuus	9
2.4 PINTALIITOSPROSESSI	10
2.5 JUOTELIITOSTEN VIKAMEKANISMIT	12
2.5.1 Juoteliitoksen ominaisuuksista johtuvat luotettavuusongelmat	13
2.5.2 Käytöstä johtuvat luotettavuusongelmat	15
2.5.3 Muita vikamekanismeja	17
3. JUOTELIITOKSEN JÄHMETTYMISRakenne	18
3.1 JÄHMETTYMINEN	18
3.1.1 Perusta	19
3.1.2 Ydintyminen	20
3.1.3 Jähmettymisen eteneminen	21
3.2 JÄHMETTYMISMikrorakenteita	27
3.3 TINAN JÄHMETTYMISRakenne	31
3.3.1 Yleistä	31
3.3.2 Tinan solumainen rakenne	32
3.3.3 Tinan dendriittinen rakenne	32
3.3.4 Striationit	33
3.3.5 Rakenteen muuttumisen ennustaminen	33
3.4 LYIJYTÖN CSP-NYSTY	35
3.4.1 CSP-nystyn terminen ympäristö	35
3.4.2 SnAgCu-juotteen mikrorakenne	36
4. TYÖN TARKOITUS	38
5. TUTKIMUSMENETELMÄT	39
5.1 LÄMPÖTILAN MITTAAMINEN TERMOPARILLA	41
5.2 DIFFERENTIAALINEN PYYHKÄISYKALORIMETRIA	42
5.3 MIKROSKOPIA	44
5.3.1 Optinen mikroskooppi	44
5.3.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi	46
6. TULOKSET	49
6.1 JÄÄHDYTYKSEN VAIKUTUS REFLOW-UUNISSA	49
6.2 DSC-MITTAUKSET	51
6.3 POIKKILEIKKAUSNÄYTTEET	55
YHTEENVETO	70

Lyhenneluettelo

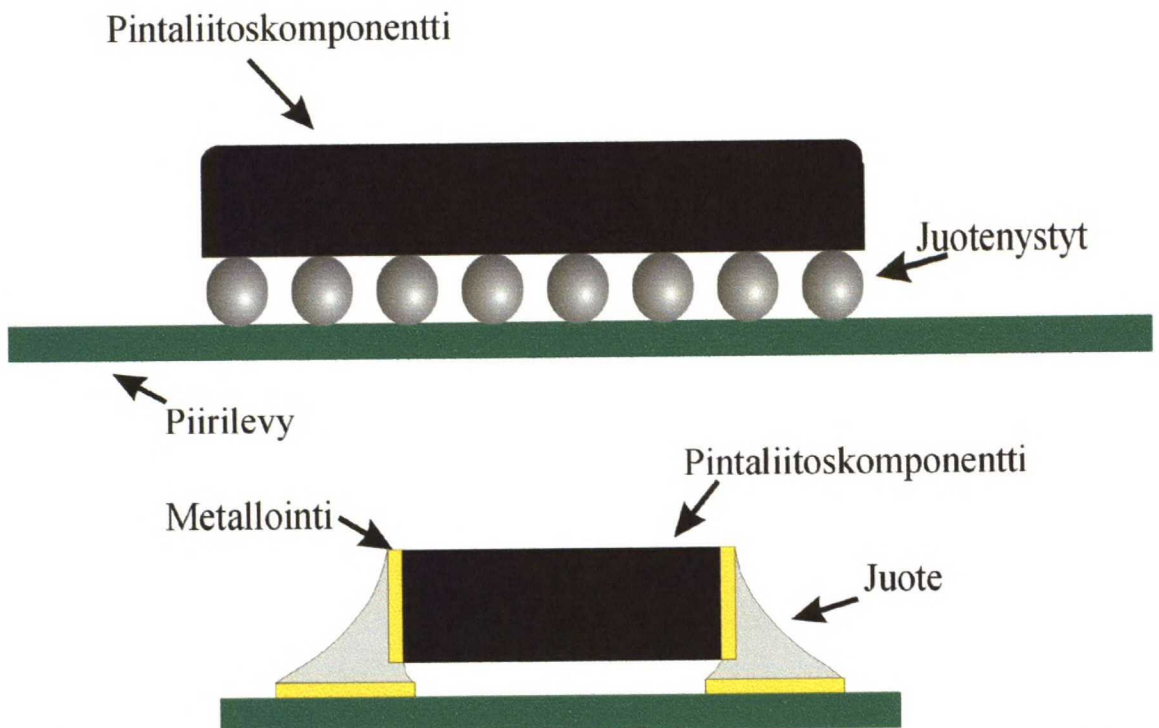
BEI	back-scattered electron image, takaisinsironneista elektroneista muodostettu pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuva
CSP	chip scale package
DSC	differential scanning calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria
EDS	energy dispersive x-ray spectrometer, energiadisersiivinen spektrometria
EU	Euroopan unioni
IMR	Impact of Miniaturization on Manufacturing and Reliability of Electronics
OSP	organic solder protectant, orgaaninen suojapinnoite
SEI	secondary electron image, toisioelektroneista muodostettu kuva
SEM	scanning electron microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
WDS	wavelength dispersive x-ray spectrometry, aallonpituusdispersiivinen spektrometria

1. Johdanto

Kuluttajien elektroniikkatuotteille asettamat vaatimukset kasvavat huimaa vauhtia. Nykyään halutaan laitteita, jotka kulkevat kätevästi mukana takintaskussa, joissa on entistä enemmän toimintoja, ja joita voi käyttää missä ja milloin halutaan: vaikkapa työmatkalla tai kahvilassa. Entistä enemmän toimintoja pitää integroida yhä pienempään tilaan ja laitteen tulee kestää entistä vaihtelevampia käyttöympäristöjä. Juoteliitosten läpi kulkevat virrantiheydet ja kokoonpanon kokemat lämmönvaihtelut kasvavat jatkuvasti. Myös liitosten mekaaninen kestävyys on entistä kovemmalla koetuksella laitteiden putoillessa ja kärsiessä tärinästä. Lisähaasteen kehitystyölle tuo lyijyn käytön kieltäminen elektroniikkajuotteissa lähivuosina. Yksi lupaavimmista vaihtoehdoista perinteisen tinalyijyjuotteen korvaajaksi on tinahopeakupari, jota tutkitaan tässäkin työssä. Tähän mennessä tinahopeakuparin tutkimus on keskittynyt pitkälti metallienvälisiin yhdisteisiin, joita juote muodostaa komponentin ja piirilevyn pinnoitteiden kanssa, sekä liitosten mekaaniseen kestävyys. Jotta ymmärrettäisiin, miten juoteliitokset reagoivat kuormitustilanteisiin ja kuinka liitoksesta voidaan tehdä kestävämpi, tulee tuntea liitoksen alkuperäinen mikrorakenne. Tässä tutkimuksessa halutaan selvittää, millaisia mikrorakenteita tinahopeakuparijuoteliitoksessa esiintyy, ja miten nämä rakenteet syntyvät juoteliitosten jähmettyessä.

2. Pintaliitostekniikka ja luotettavuus

Elektroniikkalaitte valmistetaan tyypillisesti kiinnittämällä komponentit piirilevyn pinnalle. Pintaliitostekniikassa elektroniikkakomponenttien nystyt tai jalat ovat kontaktissa piirilevyn pinnalla oleviin sähköjohtimiin. Yleensä komponentin ja piirilevyn välinen kontakti muodostetaan juottamalla. Juoteliitos muodostaa sähköisen, mekaanisen ja termisen yhteyden piirilevyn ja komponentin välille. Sähköinen yhteys on tarpeen laitteen toiminnan mahdollistamiseksi, kun taas termisen yhteyden tarkoitus on johtaa komponentissa muodostuva lämpö ympäristöön, jottei komponentin lämpötila nouse liikaa. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva kahdesta tyypillisestä pintaliitoskomponentista.



Kuva 1: Juotenystyillä liitetty aktiivikomponentti (ylhäällä). Alempana tyypillinen passiivikomponentti.

Pintaliitostekniikkaa alettiin ensimmäiseksi käyttää lentokone-elektronikassa ja sotilaallisissa sovelluksissa 1960-luvun puolivälissä. 1970-luvulla pintaliitoskomponentteja alettiin valmistamaan ja tarjoamaan markkinoille suuremmissa mittakaavassa. Kehityksen edetessä komponenttien sisään- ja ulostulojen määrän kasvu aiheutti ongelmia perinteiselle

liitostekniikalle. Yhä enemmän liitoksia piti saada mahtumaan yhä pienempään tilaan. Integroitujen piirien käytön yleistyminen antoi ratkaisevan sysäyksen pintaliitostekniikan nopealle yleistymiselle.

Nykyään pintaliitostekniikka on levinnyt lähes kaikille elektroniikan osa-alueille ja joidenkin laitteiden kehityksen kannalta pintaliitostekniikan käyttöönotolla on ollut erittäin suuri merkitys. Yksi ensimmäisiä merkittäviä pintaliitostekniikkaa hyödyntäviä kaupallisia sovelluksia olivat kannettavat tietokoneet 1980-luvun alussa.

Tällä hetkellä elektroniikkakokoonpanoissa pyritään integroimaan yhä enemmän toimintoja yhä pienempään tilaan. Kokoonpanojen pienentyessä myös komponenttien on pienennytävä. Yksi ongelmia aiheuttava seikka on se, ettei pieneneminen tapahdu kaikkialla samassa mittakaavassa, vaan esimerkiksi juoteliitosten pienentyessä metallienvälisten yhdisteiden osuus liitosten kokonaistilavuudesta on kasvanut selvästi. Atomitasen ongelmat, kuten elektromigraatio, alkavat jo nyt vaikuttaa ohuiden johtimien toimintaan, joten on hyvin todennäköistä, että pintaliitostekniikka kohtaa tulevaisuudessa uudenlaisia haasteita. Tämä on varsin ymmärrettävää, sillä pintaliitostekniikan mittakaava on nykyään sama, jolla 1960-luvulla valmistettiin puolijohdekomponentteja.

Kun komponentit ja piirilevyt ovat pienentyneet, myös signaalien kulkema matka on lyhentynyt ja piirien toiminta on nopeampaa. Tämän ansiosta laitteet toimivat entistä paremmin myös korkeilla taajuuksilla. Kehitys on tuonut mukanaan myös ongelmia, sillä esimerkiksi nopeat kellopulssit voivat aiheuttaa sähköisiä toimintahäiriöitä lähellä sijaitsevilla herkissä komponenteilla.

2.1 Lyijytön juottaminen

Elektroniikkaan juottaminen saapui 1900-luvun alussa. Aluksi juoteliitoksen tehtävä oli muodostaa ainoastaan sähköinen yhteys komponentin ja piirilevyn välillä. Mekaaninen kiinnitys hoidettiin muilla keinoilla. Nykyään juoteliitoksen on tarjottava sekä mekaaninen, terminen, että sähköinen yhteys. Kun juotetilavuudet ovat entisestään pienentyneet, kohdistuu juoteliitoksiin entistä suurempia rasituksia ja juoteliitosten luotettavuudesta ollaan yhä enenevässä määrin huolissaan. Silti juottaminen on edelleen ylivoimaisesti

käytetyin menetelmä komponenttien ja piirilevyn liittämiseksi toisiinsa. Muitakin tapoja on toki olemassa: esimerkiksi lankaliittämistä käytetään kiinnitettäessä paljaita piisiruja piirilevyille. Sähköä johtavat liimat taas perustuvat liimaan sijoitettuihin sähköä johtaviin partikkeleihin. Näitä sovelluksia käytetään kuitenkin varsin harvoin.

Viime aikoina on pyritty kehittämään elektroniikkaa entistä ympäristöystävällisemmäksi. 1990-luvulta lähtien ajankohtaiseksi aiheeksi elektroniikan valmistuksessa on noussut lyijytön juottaminen. Lyijyn poistamista elektroniikasta on perusteltu huolella siitä, että poisheitetyistä elektroniikkalaitteista voisi kulkeutua lyijyä pohjaveteen ja sitä kautta ravintoketjuun. Lyijy on voimakas hermostomyrkky ja erittäin haitallinen sekä ihmisille että eläimille. Lyijyä on vaadittu korvattavaksi turvallisemmilla aineilla. Tällä hetkellä pisimmällä ollaan Euroopan unionin alueella ja Kiinassa, missä lyijyn käyttö elektroniikassa aiotaan kieltää heinäkuun 2006 alusta lähtien. Tämän jälkeen EU:n alueella ei saa valmistaa eikä myydä elektroniikkaa, joka sisältää lyijyä. Muutamia poikkeuksia tullaan sallimaan lähinnä sellaisissa sovelluksissa, joissa lyijylle ei ole löydetty korvaajaa. Nämä suunnitelmat tekevät lyijyttömästä elektroniikasta ajankohtaisen tutkimusaiheen lähes ympäri maailman. Eniten lyijyn poistaminen vaikuttaa elektroniikan juotteisiin, sillä tähän mennessä ylivoimaisesti eniten käytetty elektroniikka juote on tinalyijy.

Siirtymistä lyijyttömään elektroniikkaan on myös vastustettu ankarasti. Yksi perustelu on se, ettei tinalyijyjuotteelle edelleenkään ole löytynyt sopivaa korvaajaa. Todennäköistä on, että prosessia täytyy muuttaa jonkin verran uusien juotteiden käyttöönottamisen takia ja käytettävien juotteiden kirjo tulee olemaan huomattavasti laajempi kuin aikaisemmin. Kaikilla eri juotteilla on luonnollisesti omat prosessi- ja materiaalivaatimuksensa ja valmistuksesta tulee entistä monimutkaisempaa. Koska tinalyijy on soveltunut lähes kaikkiin juottamistarkoituksiin, ei muita vaihtoehtoja ole aikaisemmin tutkittu kovinkaan paljoa, joten tiedot niistä ovat huomattavasti suppeammat. Tämän takia on mahdollista, että lyijyttömiä juotteita käytettäessä tulee eteen ennalta arvaamattomia luotettavuusongelmia.

Vaikka tässä työssä käsitellään vain lyijyn kieltämistä juoteliioksissa, on huomattava, että lyijyä esiintyy myös muissa elektroniikkakokoonpanon osissa, kuten piirilevy- ja komponenttipinnoitteissa sekä komponenttien sisällä. Kun keskustellaan lyijyn kieltämisestä elektroniikassa, kiello koskee myös näitä osia.

2.2 Lyijyn haitallisuus

Lyijy on vaarallinen hermomyrkky, joka kerääntyy ihmisen elimistöön. Se voi aiheuttaa kognitiivisia ja hermostollisia ongelmia, lyijymyrkytyksen sekä häiriötä lisääntymiselimistöön ja punasolujen muodostumiseen.

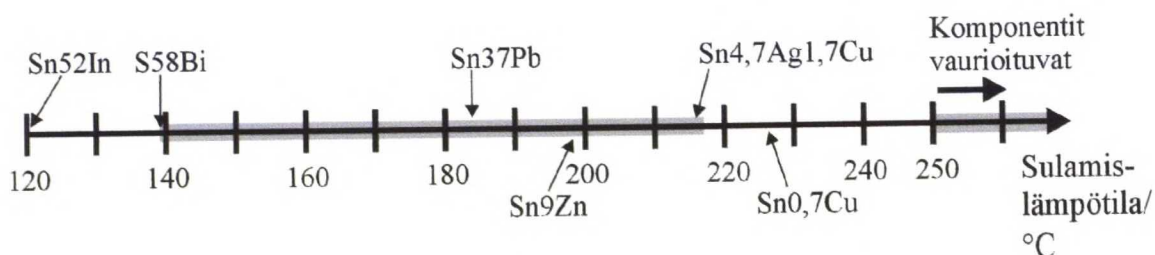
Lyijy voi päätyä elimistöön joko ravinnon mukana tai höyrynä. Elektroniikan valmistuksen yhteydessä ongelmia aiheuttavat erityisesti lyijypitoinen jäte sekä lyijyhöyryt. Koska riskit tiedetään ja niiltä osataan suojautua, ei lyijylle altistumisen pitäisi olla ongelma valmistusvaiheessa. Suurin riski onkin poisheitetyistä laitteista ravintoketjuun kulkeutuva lyijy.

Lyijyn haitallisuudesta ollaan yhtä mieltä, mutta siitä, onko lyijyn mahdollista kulkeutua ravintoketjuun, ei. Joidenkin mielestä ei ole lainkaan selvää, että lyijy ylipääntänsä pystyisi siirtymään laitteista maaperään, kulkeutumaan maaperästä pohjaveteen ja tätä kautta ravintoketjuun [Via93]. Toiset taas ovat sitä mieltä, että lyijyn oksidit voivat muuttua liukoisiksi ja kulkeutua tässä muodossa pohjaveteen [Rob00]. Yleinen mielipide kuitenkin on, että ihmisille ja eläimille vaarallisena aineena lyijyn pääsy ravintoketjuun on estettävä. Lyijyn poistaminen pelkästään elektroniikkajätteistä ei kuitenkaan vaikuta lyijyn kokonaiskulutukseen paljoakaan, sillä suurin osa (yli 80% vuonna 2000 [Rob00]) lyijystä kuluu akkujen ja paristojen valmistamiseen. Elektroniikkajätteiden osuus maailman lyijynkulutuksesta on eri arvioiden mukaan vain yhdestä neljään prosenttia.

Suhtautuminen lyijyttömään juottamiseen vaihtelee hyvin paljon eri puolilla maailmaa. Tällä hetkellä ei ole olemassa lakeja, jotka rajoittaisivat lyijyn käyttöä elektroniikkajätteissä, mutta ensimmäisten on tarkoitus tulla voimaan vuoden 2006 aikana Euroopan unionin alueella ja Kiinassa. Japanissa ja Yhdysvalloissa luotetaan yritysten omatoimisuuteen lyijyttömien juotteiden kehityksessä. Rajoittavaa lainsäädäntöä vastustetaan tiukasti, sillä sen pelätään heikentävän yritysten kilpailukykyä. Tästä huolimatta Japani on edelläkävijä lyijyttömien juotteiden kehittämisessä ja käyttöönotossa. Siellä monet yritykset ovat julkistaneet aikataulun, jonka mukaan ne pyrkivät lopettamaan lyijypitoisten juotteiden käytön tai vähentämään sitä merkittävästi jo vuosien 2003-2005 aikana.

2.3 Lyijyttömät juotteet

Lyijyttömälle juotteelle on monia vaatimuksia, joista tärkein on oikea sulamisalue. Jotta prosessia ei tarvitsisi muuttaa kovin paljon, olisi hyvä, jos lyijyttömän juotteen sulamisalue olisi lähellä tinalyijyn sulamispistettä (183°C). Varsin laajalla alueella tämän lämpötilan ympäristöstä ei kuitenkaan löydy käyttökelpoisia juotevaihtoehtoja, kuten kuvasta 2 nähdään. Useimpiin käyttötarkoituksiin eutektisen tinavismutin 139°C :n sulamispiste on liian matala, sillä esimerkiksi auto- ja ilmailualan elektronikassa korkeimmat käyttölämpötilat ovat 150°C :een luokkaa. Toiseen suuntaan siirryttäessä ensimmäisen käyttökelpoisen juotteen sulamispiste on 217°C :n lähetyvillä, mikä on jo noin 40 astetta korkeampi kuin tinalyijyn sulamispiste.



Kuva 2: Lyijyttömien juotteiden sulamislämpötiloja.

Toiseksi tärkein vaatimus on juotteen prosessoitavuus, erityisesti juotettavuus. Juotteen tulee sulana kostuttaa liitettävät pinnat ja sitoutua niihin siten, että sähköinen kontakti syntyy mahdollisimman laajalle alueelle. Jähmettyneen liitoksen tulee olla yhtenäinen ja mikrorakenteen tulee olla mahdollisimman stabiili, jotta se kestäisi liitokseen kohdistuvat termiset ja mekaaniset rasitukset. Mekaaninen kestävyys on yksi lyijyttömien juotteiden tärkeimmistä vaatimuksista. Useiden lyijyttömien juotteiden jotkin mekaaniset ominaisuudet ovat jopa parempia kuin tinalyijyllä ja korkeamman sulamispisteensä ansiosta, ne kestävätkin paremmin myös käyttöä korkeammissa lämpötiloissa.

Koska tinalyijyn kieltämistä perustellaan lyijyn myrkyllisyydellä, on järkevää ottaa käyttöön sellainen juote, jonka ainesosat eivät ole myrkyllisiä tai haitallisia. Ei ole lainkaan selvää, että tällainen juote soveltuisi elektronikan juottamisprosessiin, sillä monet

elektroniikassa käytettävät aineet ovat tavalla tai toisella haitallisia. Esimerkiksi tina, indium, kupari ja hopea voivat aiheuttaa terveysongelmia, jos niille altistutaan usein ja suuressa määrin. Aineiden haitallisuus riippuu myös siitä, missä muodossa ne ovat. Taulukossa 1 on esitetty joidenkin elektroniikkajuohteissa käytettyjen seosaineiden terveyshaittoja.

Taulukko 1: Elektroniikassa käytettyjen seosaineiden haitallisuus ja Yhdysvalloissa asetetut rajat näille aineille altistumiselle [Was95]

Metalli	Välitön vaikutus	Pitkäaikaisvaikutus	Työperäisen altistuksen raja (mg / m^3)
Vismutti	-	-	-
Sinkki	ärsytys	metallikuume	oksidihöyry: 5
Indium	ärsytys	-	0,1
Kupari	ärsytys	ärsytys, metallikuume	pöly 1 höyry 0,1
Antimoni	ärsytys	ilmapöhi, keuhkoödeema	0,5
Hopea	-	pysyvä ihon, silmien ja limakalvojen värinmuutos, ärsytys, metallikuume	metallipöly ja -höyry: 0,1 liukoiset ainesosat: 0,01

Fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien lisäksi myös juotteen ainesosien hinta ja saatavuus vaikuttavat siihen, soveltuuko kyseinen juote käytettäväksi kulutuselektroniikan valmistuksessa. Valitettavasti tällä hetkellä ei tunneta yhtään lyijytöntä juotetta, joka täyttäisi kaikki edellä esitetyt kriteerit lyijyttömälle juotteelle. Todennäköistä onkin, että tinalyijy korvataan eri sovelluksissa erilaisilla juotteilla. Ainoa alue, jolle ei ole löydetty minkäänlaista käyttökelpoista lyijytöntä juotetta on korkean lämpötilan juottaminen.

Juotteissa jo varsin pienet koostumuserot voivat aiheuttaa suuria muutoksia mekaanisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Juotteen koostumus voidaan ilmoittaa joko paino- tai atomiprosentteina. Tässä työssä juotteiden koostumukset ilmoitetaan painoprosentteina, ellei tekstissä muuta mainita.

2.3.1 Juote-ehdokkaat

Useimmat lyijyttömät juotteet ovat erittäin tinavaltaisia. Matalissa lämpötiloissa sulavissa juotteissa tinaa on noin puolet, mutta yli 180°C:ssa sulavissa tinan osuus voi nousta jopa yli 95 painoprosentin. Tinaa käytetään näin paljon, sillä sen sulamislämpötila on sopiva juottamiseen ($T_m = 232^\circ\text{C}$) ja se kostuttaa hyvin yleisimpiä johdinmateriaaleja.

Eutektinen **Sn52In** on yksi lyijyttömistä juotevaihtoehtoista. Sen ongelmana on matala sulamispiste (117°C), minkä takia sitä voidaan käyttää vain sovelluksissa, joiden käyttölämpötila on varsin alhainen. Lisäksi indium on kallis ja harvinainen metalli, joten se ei sovellu käytettäväksi kulutuselektroniikan juottamisessa. Todennäköisesti indiumia tullaan käyttämään vain joissakin erityissovelluksissa.

Lisäämällä puhtaaseen tinaan 58 painoprosenttia vismuttia, saadaan seoksen sulamispiste laskemaan 139°C:een. Eutektinen **SnBi** (Sn58Bi) on luja, mutta varsin hauras. Se on joka tapauksessa lupaavin alhaisen sulamisalueen juote. Vismutin saatavuudesta voi tulla ongelma, jos lyijyn käyttö vähenee radikaalisti, sillä tällä hetkellä suurin osa vismutista saadaan lyijyn jalostuksen sivutuotteena. Tinavismuttijuotetta ei myöskään voida käyttää yhdessä lyijyä sisältävien pinnoitteiden kanssa, sillä eutektinen tinalyijyvismuttifaasi sulaa jo 96°C:ssa.

Eutektinen **SnZn** (Sn9Zn) on sulamispisteensä (198°C) puolesta varteenotettavin vaihtoehto tinalyijyn korvaamiseksi. Sinkkiä on lisäksi saatavilla runsaasti ja se on halpa materiaali. Sinkki ei kuitenkaan ole ongelmaton aine, sillä se hapettuu hyvin nopeasti. Lisäksi sinkin oksidit ovat stabiileja ja ne huonontavat kostutusta merkittävästi. Ongelma voidaan luultavasti välttää käyttämällä juotettaessa passiivista suojakaasua ja tehokkaita juoksutteita. Juottaminen suojakaasussa on kuitenkin kallista ja tehokkaiden juoksutteiden jäänteet kokoonpanossa altistavat juotelitoksen korroosiolle. Myös tinasinkkiyhdisteet ovat alttiita korroosiolle. Lisäksi sinkki muodostaa kuparin kanssa hauraita yhdisteitä, joiden syntyminen estää Cu_6Sn_5 -yhdisteiden syntymisen ja huonontaa liitoksen luotettavuutta. [Kiv95]

Sn0,7Cu:n mekaaniset ominaisuudet ovat melko hyvät ja se kustuttaa yleisimmät suojapinnoitteet kiitettävästi. Juotteen sulamislämpötila (227°C) on kuitenkin liian korkea, jotta juote sopisi yleiseksi tinalyijyn korvaajaksi.

SnAg-pohjaisia juotteita pidetään yhtenä lupaavimmista vaihtoehtoista korvaamaan tinalyijyjuote monessa eri sovelluksessa. Näillä juotteilla on todettu olevan paremmat kostutusominaisuudet ja väsymisenkestävyys kuin tinalyijyllä. Eutektisen **SnAg:n** (**Sn_{3,5}Ag**) sulamislämpötila on noin 221°C. Lisäämällä juotteeseen muita aineita pystytään sulamislämpötilaa laskemaan vielä jonkin verran.

SnAgCu-juotetta pidetään yleisesti parhaana korvaajana **SnPb**-juotteelle. Sen mekaaniset ominaisuudet ovat jopa paremmat kuin perinteisellä tinalyijyjuotteella ja sitä voidaan käyttää monissa sovelluksissa. **SnAgCu**-juotetta voidaan käyttää korkeammissa lämpötiloissa kuin tinalyijyä ja se kestää hyvin mekaanista värinää ja tehosyklausta.

SnAgCu-juotteen käyttöönoton takia juottamisprofiilia täytyy säätää hieman, sillä sen sulamislämpötila on koostumuksesta riippuen 215-222°C, eli selvästi korkeampi kuin tinalyijyn. Eutektisen tinahopeakuparin (**Sn_{3,4}Ag_{0,8}Cu**) sulamispiste on noin 217°C ja erityisesti sen virumisominaisuudet ovat hyvät. Jos **SnAgCu**-juotteeseen lisätään antimonia, paranee virumisenkestävyys entisestään ja liitos lujittuu. **SnAgCuSb:n** eutektinen sulamispiste on kuitenkin turhan korkea tavalliseen juottamisprosessiin, noin 233°C.

2.3.2 Materiaalien yhteensopivuus

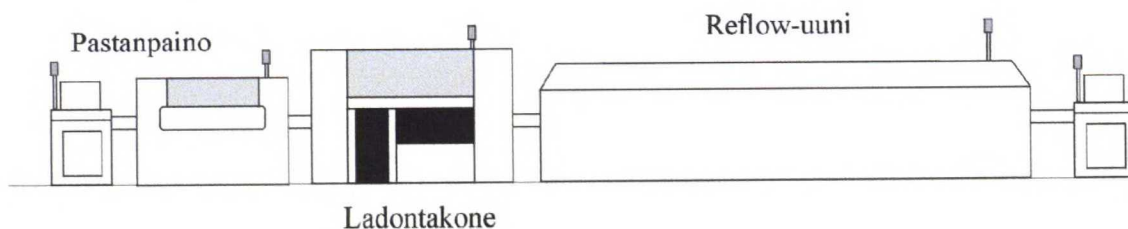
Metallien liukeneminen juotteeseen piirilevyn ja komponenttien metalloinneista muuttaa jonkin verran juotteen rakennetta. Jotta koostumuksen muutoksen seurauksena ei syntyisi hauraita tai matalissa lämpötiloissa sulavia yhdisteitä, täytyy olla selvillä siitä, miten metallointien aineet reagoivat juotteen kanssa. Koska tinalyijylle ei ole löydetty yhtä, yleispätevää korvaajaa, tullaan eri sovelluksissa todennäköisesti käyttämään erilaisia juotteita. Eri juotteet reagoivat erilailla eri pinnoitteisiin, joten on todennäköistä, että myös pinnoitteiden kirjo kasvaa.

Piirilevyt valmistetaan tyypillisesti nimenomaan tiettyä kokoonpanoa varten, joten niiden pinnoite on helppo säätää sopivaksi käytetyn juotteen kanssa. Komponenttien kohdalla tilanne on erilainen, sillä niitä myydään usein hyllytavarana. Valmistajat suosivat luonnollisesti yleisimmin käytettyjä pinnoitteita, sillä hyvin laajan pinnoitevalikoiman ylläpitäminen on kalliimpaa. Komponentit voidaan tilata myös räätälöitynä tilaustyönä oikealla pinnoitteella, mutta tämä on tilaajalle kalliimpi ratkaisu.

Siirtyminen lyijyttömään juottamiseen etenee vaihtelevalla nopeudella eri osa-alueilla. On varsin todennäköistä, että eteen tulee tilanne, jossa joudutaan käyttämään lyijyttömien juotteiden kanssa komponentteja tai piirilevyjä, joissa on lyijyä sisältäviä pinnoitteita. Lyijyttömien juotteiden onkin hyvä sietää jonkin verran myös lyijyä.

2.4 Pintaliitosprosessi

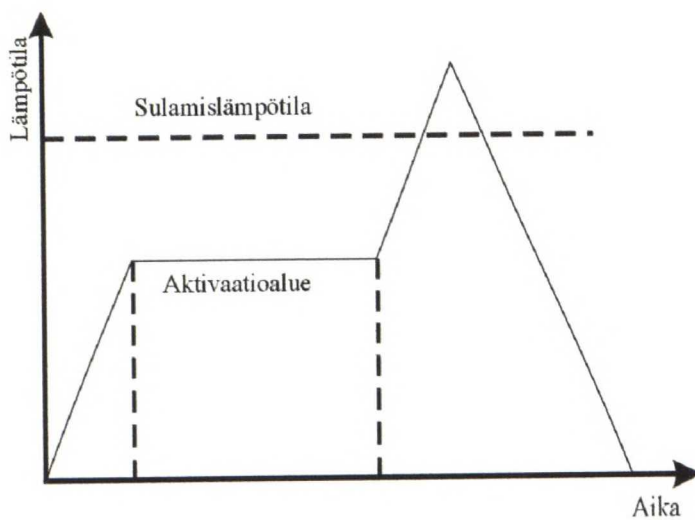
Pintaliitosprosessin tarkoitus on liittää komponentit piirilevylle sähköisen kokonaisuuden aikaansaamiseksi. Prosessissa on kolme perustehtävää: juotteen tuominen liitosalueelle, komponenttien sijoittaminen paikoilleen ja kokoonpanon juottaminen. Tuotantolinjalla nämä vaiheet on sijoitettu peräkkäin siten, että linjan alussa sisään syötetylle paljaalle piirilevylle on sen ulos tullessa juotettu kaikki komponentit oikeille paikoilleen. Kuvassa 3 on esitetty yksinkertaistettu malli pintaliitoslinjasta.



Kuva 3: Yksinkertainen tuotantolinja.

Tyypillisesti juotepasta tuodaan liitosalustoille painamalla se stensiilin läpi. Pasta koostuu itse juotteesta ja juoksuttesta. Juoksutteen tehtävä on hajottaa juotteen ja kontaktipintojen oksidikuori, kuljettaa reaktiotuotteet pois liitosalueelta ja suojata pintoja uudelleenoksidoitumiselta. Pasta pitää myös komponentit paikoillaan, kunnes lopullinen juoteliitos muodostuu.

Tavallisimmin juottaminen tapahtuu reflow-uunissa, jossa voidaan juottaa kokoonpanoja, joissa on hyvinkin erikokoisia komponentteja. Reflow-prosessin alussa lämpötilaa nostetaan niin nopeasti kuin kokoonpanon osat kestävät. Tämän jälkeen lämpötila pidetään jonkin aikaa vakiona, jotta kokoonpanon lämpötilaerot tasoittuvat ja juoksute aktivoituu. Tasainen lämpötila takaa sen, että juote sulaa yhtäaikaan kokoonpanon kaikissa osissa. Tämän jälkeen lämpötila nostetaan, jolloin varsinainen juottaminen tapahtuu. Lämpötila pyritään laskemaan nopeasti, jotta juoteliitosten rakenteesta tulisi mahdollisimman hienojakoinen ja täten mekaanisesti kestävä. Lämpötilan laskunopeus ei kuitenkaan saa olla liian suuri, sillä tällöin komponentit ja piirilevy voivat vaurioitua. Profiili suunnitellaan ottaen huomioon käytetty juotepasta, kokoonpano ja uunin ominaisuudet. Kuvassa 4 on esitetty idealisoitu reflow-profiili.



Kuva 4: Idealisoitu reflow-uunin lämpötilaprofiili.

Siirtyminen lyijyttömään juottamiseen vaikuttaa hieman juottamisen lämpötilaprofiileihin. Juottamislämpötiloja pitää nostaa jonkin verran lyijyttömien juotteiden korkeamman sulamislämpötilan takia. Tästä voi seurata ongelmia, sillä kokoonpanojen muita osia ei ole suunniteltu kestävänsä yli 250°C lämpötiloja.

2.5 Juoteliitosten vikamekanismit

Elektroniikkalaite on altis monenlaisille vaurioille. Kannettavien laitteiden yleistymisen takia elektroniikkalaitteet kokevat yhä vaihtelevampia käyttöympäristöjä, joten niiden tulisi olla entistä kestävämpiä. Syyt elektroniikkalaitteen vikaantumiseen ovat monenlaisia ja ne koskevat laitteen eri osia eri tavalla. Koska tämä tutkimus keskittyy juoteliitoksiin, käsitellään tässä luvussa ainoastaan juoteliitosten vikamekanismeja.

Alunperin elektroniikan ongelmana oli lähinnä komponenttien vikaantuminen. 1970-luvulla ongelmaksi muodostui myös juoteliitosten vikaantuminen kokoonpanon lämpölaajenemiskerrointen eroista johtuvien jännitysten takia. Tällöin ongelma ratkaistiin kehittämällä orgaaninen piirilevy, jonka lämpölaajenemiskerrointa voitiin säätää tarpeen mukaan. Ratkaisu oli vain väliaikainen, sillä elektroniikan pienentyessä ja tehojen kasvaessa samanaikaisesti, juoteliitoksiin kohdistuu entistä suurempia jännityksiä, eikä pelkkä lämpölaajenemiskerrointen säätäminen enää riitä. Tällä hetkellä juoteliitosten kehitystä leimaavat luotettavuuden korostettu asema sekä lyijyttömien juotteiden käyttöönotto.

Juoteliitos muodostuu itse juotteesta sekä komponentin ja piirilevyn metalloinneista. Alueille, joissa juote reagoi metallointien kanssa, muodostuu metallienvälisiä yhdisteitä, jotka ovat välttämättömiä hyvän juoteliitoksen syntymiselle. Näiden yhdisteiden liiallinen muodostuminen voi kuitenkin vaarantaa liitoksen luotettavuuden. Juoteliitoksen luotettavuus riippuu sekä liitoksen alkuperäisestä tilasta että olosuhteista, joita se kokee käytön aikana. Perimmiltään liitoksen ominaisuudet ovat riippuvaisia liitoksen kemiallisesta koostumuksesta, joka määrittelee liitoksen mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet

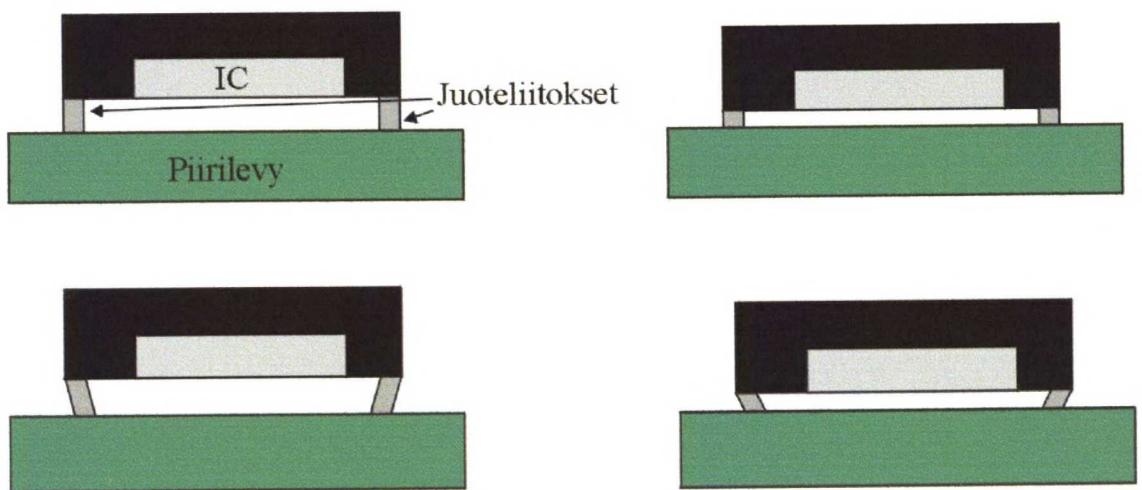
2.5.1 Juoteliitoksen ominaisuuksista johtuvat luotettavuusongelmat

Geometria

Jähmettymisen seurauksena juoteliitokseen voi syntyä myös jännityksiä. Juote kutistuu jähmettyessään ja erilaiset yhdisteet kutistuvat eri määriä. Viimeisenä jähmettyvät osat, yleensä juoteliitoksen keskellä, voivat aiheuttaa liitoksen huokoisuutta. Se, kuinka vakavaa huokoisuus on, riippuu kutistumisen määrästä ja huokosten sijainnista [Chi03].

Juoteliitoksen kestävyys vaikuttaa myös juoteliitoksen muoto ja korkeus. Korkeammat juoteliitokset kestävätkä jännityksiä paremmin (kuva 5).

On muistettava, että juoteliitokset ovat normaalissa käytössä varsin korkeassa homologisessa lämpötilassa, joten jännitykset laukeavat varsin helposti muun muassa toipumisen ansiosta.



Kuva 5: Juoteliitoksen korkeuden vaikutus nystyn kokemiin jännityksiin.

Metallienväliset yhdisteet

Metallienvälisten yhdisteiden syntyminen on edellytys juoteliitoksen onnistumiselle, mutta niiden liiallinen kasvu voi aiheuttaa ongelmia. Monet metallienvälisistä yhdisteistä ovat hauraita, joten ne huonontavat juoteliitoksen mekaanisia ominaisuuksia. Tyypillinen seuraus on väsymisenkestävyyden huonontuminen. Kun juoteliitosten tilavuus on pienentynyt, metallienvälisten yhdisteiden suhteellinen osuus liitoksen tilavuudesta on kasvanut ja niiden aiheuttamat ongelmat korostuvat.

On mahdollista, että yhdisteiden kasvu kuluttaa juoteliitoksesta tietyn komponentin osittain tai kokonaan, jolloin juotteen koostumus muuttuu. Joidenkin metallienvälisten yhdisteiden ja seosfaasien ongelmana on se, että ne sulavat hyvin alhaisissa lämpötiloissa. Tällaiset faasit voivat sulaa jo laitteen käyttölämpötiloissa ja niiden syntymistä pitää luonnollisesti yrittää välttää. Vaikka yhdiste ei sulaisi, sen rakenne muuttuu selvästi nopeammin jos käyttölämpötila on lähellä yhdisteen sulamislämpötilaa.

Myös juotteeseen liuennut metallointi voi muuttaa juotteen ominaisuuksia. Jos metallointi tai pinnoite on liuennut kokonaan, voi kostutus huonontua tai estyä. Liukenemista voidaan estää lisäämällä juotteeseen seosaineita.

Metallienvälisten yhdisteiden kasvu ei suinkaan pääty tuotteen valmistuttua. Paras keino ehkäistä haitallisten yhdisteiden kasvua on välttää käyttämästä sellaisia aineita, jotka reagoidessaan muodostavat ongelmallisia yhdisteitä. Joissakin tapauksissa haitallisten yhdisteiden syntyminen voidaan estää lisäämällä liitokseen jotain muita aineita.

Edellä mainittujen seikkojen perusteella on pidettävä huoli siitä, että niin metalloinnit kuin piirilevy-pinnoitteetkin sopivat käytettäväksi kulloisenkin juotteen kanssa. Koska lyijyttömiä juotteita on paljon, myös pinnoitteiden ja metallointien materiaalit tulevat todennäköisesti vaihtelevaan tulevaisuudessa enemmän kuin aikaisemmin.

Epäpuhtaudet

Kokoonpanoon voi jäädä epäpuhtauksia valmistuksen aikana tai ne voivat tulla ympäristöstä. Epäpuhtauksien vaikutukset ovat moninaisia: toiset edistävät korroosiota, jotkut huonontavat kostutusta tai vaikuttavat liitoksen mekaanisiin ominaisuuksiin.

Erityisesti metalliset epäpuhtaudet voivat aiheuttaa ongelmia juoteliitosten muodostumisessa. Tyypillisiä ongelmia, jotka estävät hyvän liitoksen syntymisen, ovat juotettavuuden huononeminen, liitoksen rakenteen karheus, hauraus ja liukenemattomien yhdisteiden muodostuminen. Ioniset kontaminaatiot taas voivat haitata laitteen sähköistä toimintaa.

2.5.2 Käytöstä johtuvat luotettavuusongelmat

Liitoksessa voi olla alunperinkin jokin vika, joka lyhentää laitteen käyttöikää, mutta myös täysin onnistuneet juoteliitokset voivat vaurioitua vääränlaisen käytön tai käyttöympäristön takia.

Mekaaniset vikamekanismit

Kun juoteliitos joutuu mekaanisen rasituksen kohteeksi, se voi muuttaa muotoaan tai murtua. Muodon muutoksen tai murtuman voi aiheuttaa viruminen, väsyminen, ylikuormitus tai näiden yhdistelmä.

Mekaanista ylikuormitusta ei aikaisemmin pidetty juoteliitosten kannalta merkittävänä vikamekanismina, sillä laitteita ei liikuteltu kuin poikkeustapauksissa. Kannettavan elektroniikan lisääntyessä mekaanisesta ylikuormituksesta on tullut hyvin yleinen juoteliitosten vikaantumisen syy. Viime aikoina onkin ruvettu tutkimaan entistä enemmän kokoonpanojen pudotuksen aikana kokemaa iskumaista kuormitusta. Sitä varten on muun muassa kehitetty instrumentoituja pudotustestilaitteistoja, joista ensimmäisiä on jo standardoitu.

Tyypillisiä vaurioita mekaanisen ylikuormituksen kohdalla on juoteliitoksen murtuminen piirilevyn tai komponentin puolella olevassa metallienvälisissä yhdisteissä sekä piirilevyn murtuminen juoteliitoksen alta.

Väsyminen on toistuvan kuormituksen aiheuttamaa rakenteen muuttumista jännityksillä, jotka ovat pienempiä kuin aineen murtolujuus. Väsymistä edistävät rakenteessa olevat jännityskeskittymät ja pinnan epätasaisuus. Myös syövyttävä ympäristö voi edistää väsymistä. Väsyminen seurauksena liitoksen rakenne karkeutuu ja karkeampi raerakenne on alttiimpi säröjen syntymiselle ja etenemiselle.

Väsyminen voidaan jakaa kahteen osaan sen mukaan, onko rakenteeseen kohdistuva jaksottainen jännitys suurempi kuin aineen myötöraja. Jos jännitys on pienempi kuin myötöraja, rakenne kestää lukuisia syklejä ennen vaurioitumista. Tällaista väsymistä kutsutaan ”high-cycle” –väsymiseksi. Jos jännitys on myötörajaa suurempi, vaurioituu

rakenne jo muutaman syklin jälkeen ja kyseessä on ”low-cycle” –väsyminen. Väsyminen johtuu usein lämpölaajenemiskertoimien erojen johdosta syntyvistä jännityksistä. Tällaista esiintyy esimerkiksi hyvin tehokkaiden komponenttien ympärillä laitteiden kytkeytyessä päälle ja pois.

Viruminen on hidasta ja jatkuvaa muodonmuutosta, joka aiheutuu rakenteen jatkuvasta samansuuntaisesta kuormituksesta. Muodonmuutos on pysyvä. Venymään vaikuttavat jännityksen lisäksi lämpötila, sekä aika, jonka osa on jännityksen alaisena. Viruminen tapahtuu lämpötiloissa, jotka ovat yli 50% seoksen sulamislämpötilasta. Koska elektroniikassa käytettävien juotteiden sulamispisteet ovat varsin alhaisia, jo huoneen lämpötila on tarpeeksi korkea virumiselle.

Jos jännitykset ovat suuria, tapahtuu viruminen dislokaatioiden liikkeen avustamana. Virumisenkestävyyttä voidaan parantaa estämällä dislokaatioiden liikkuminen, esimerkiksi seostamalla rakenteeseen pieniä partikkeleita, jotka toimivat esteinä dislokaatioiden reitillä. Tällaisen esteen kohdatessaan dislokaatio ei voi jatkaa matkaa samaa liukutasoa kuin siihen mennessä, vaan sen on ’kiivettävä’ esteen yli. Tämä on mahdollista vain jos rakenteessa esiintyy vetojännitystä. Dislokaatio voi edetä taas alkuperäiseen suuntaan, kun se löytää seuraavan alkuperäisen liikkeen suuntaisen liukutason. Se, millä mekanismeilla viruminen tapahtuu, riippuu lämpötilasta ja rakenteen kokemasta jännityksestä [Her89].

Lämpölaajenemiskertoimien erot

Elektroniikassa käytetään lukuisia materiaaleja, joiden käyttäytyminen lämpötilan muuttuessa voi poiketa paljonkin toisistaan. Ongelmia syntyy, kun yhteen liitetyistä osista toinen laajenee tai kutistuu huomattavasti enemmän kuin toinen. Tällöin syntyvät jännitykset voivat aiheuttaa muun muassa säröjen ydintymistä ja kasvua sekä delaminaatioita. Tyypillinen seuraus ovat väsymisvauriot. Ongelmat voivat koskea koko laitetta, tai vain osaa kokoonpanosta. Esimerkiksi tehokomponentit voivat tuottaa niin paljon lämpöä, että kyseisen komponentin ympäristössä tapahtuu lämpölaajenemista, mutta muussa kokoonpanossa ei. Ympäristön lämpeneminen taas vaikuttaa koko laitteeseen.

Erilaisista lämpölaajenemiskertoimista johtuvia ongelmia pyritään eliminoimaan materiaalivalinnoilla sekä yrittämällä säätää materiaalien lämpölaajenemiskertoimia.

2.5.3 Muita vikamekanismeja

Korroosio voi olla ongelma tietyissä käyttöympäristöissä. Tyypillisiä korroosiovaurioita ovat resistiivisyyden kasvu, oikosulut, dendriitit ja korroosiotuotteiden aiheuttamat ongelmat. Paikallinen korroosio luo otollisemmat olosuhteet särön ydintymiselle.

Dendriitit ovat kuusimaisia metallirakenteita, jotka kasvavat pääasiassa kosteuden ja potentiaaigradientin vaikutuksesta. Yleisimmin dendriittejä kasvattaa hopea, mutta myös kupari, tina ja lyijy voivat muodostaa dendriittejä. Tyypillisiä dendriittien aiheuttamia vikoja ovat oikosulut, vuotovirrat ja muut sähköiset viat.

Viskerit ovat neulasmaisia erilliskiteitä, joiden läpimitta on tyypillisesti noin millimetri ja ne voivat kasvaa useiden millimetrien pituisiksi. Viskerien uskotaan kasvavan jännityksen alla olevista metallikerroksista. Niiden kasvuvauhti on noin 0,3mm vuodessa ja korkeampi lämpötila ja kosteus nopeuttavat kasvua. Erityisesti puhdas tina muodostaa herkästi viskereitä, joiden kasvu nopeutuu kun lämpötila nousee 60-70°C:een. Jos juotteen tinapitoisuus on alle 70%, tinaviskereitä ei juurikaan esiinny. Myös hopea, kulta, nikkeli ja palladium muodostavat viskereitä. Tyypillisiä viskereiden aiheuttamia ongelmia ovat oikosulut ja vuotovirrat.

3. Juoteliitoksen jähmettymisrakenne

Juoteliitoksen mikrorakenteen tunteminen on tärkeää, sillä se määrää aineen mekaaniset ominaisuudet. Aineen mikrorakenne voi syntyä muodonmuutoksen, deformaation, termisten tai termomekaanisten prosessien sekä diffuusion seurauksena. Yksi muodonmuutosprosesseista on jähmettyminen. Koska tässä työssä käsitellään juoteliitoksen jähmettymistä, käsitellään tässä luvussa jähmettymistä ja jähmettymisrakenteita. Jähmettymisen perusreaktioita ovat ydintyminen, kiinteän aineen kasvu sekä aineen diffuusio. Jähmettyminen voidaan jakaa erilaisiin reaktioihin sen mukaan, millainen jähmettyvä aine on: esimerkiksi puhtaan aineen, seoksen sekä eutektisen ja peritektisen seoksen jähmettymiseen.

3.1 Jähmettyminen

Aineella ei ole sulassa pitkän matkan hilajärjestyä, joten atomien tulee jähmettyessä siirtyä kidepaikoille, joka niillä on kiinteässä tilassa. Aineita, joilla ei ole pitkän matkan järjestystä edes kiinteässä tilassa, kutsutaan amorfisiksi aineiksi. Amorfinen rakenne voi syntyä myös hyvin nopealla jäähdytyksellä, jolloin atomit eivät ehdi järjestäytyä tavallisille hilapaikoilleen. Hitaammalla jäähdytyksellä amorfinen rakenne voi syntyä, jos stabiili kiinteä rakenne on erittäin monimutkainen.

Nykyään pyritään tekemään entistä pienempää ja tehokkaampaa elektroniikkaa. Tämä tarkoittaa myös juoteliitosten koon pienenemistä. Samaan aikaan liitosten tulisi olla yhtä luotettavia kuin aikaisemmat suuremmat liitokset, mielellään jopa kestävämpiä.

Juoteliitoksen mekaaniset ominaisuudet riippuvat liitoksen mikrorakenteesta, joka taas määräytyy juotteen koostumuksen ja jähmettymisolosuhteiden mukaa. Jotta juoteliitosten luotettavuutta saadaan paremmaksi ja niiden käyttäytymistä ymmärrettäisiin paremmin, on tunnettava liitosten mikrorakenne, miten se syntyy ja keinot, joilla siihen voidaan vaikuttaa. Koska kiinteän metallin rakennetta on erittäin vaikea muuttaa halutunlaiseksi jähmettymisen jälkeen, on rakenteeseen vaikutettava viimeistään jähmettymisen tapahtuessa.

Jähmettymisessä diffuusio pyrkii minimoimaan rakenteen, mutta rajapinnan pintajännitysefekti pyrkii saamaan aikaan rakenteen, jonka pinta-ala suhteessa aineen tilavuuteen on mahdollisimman pieni. Jähmettymisrakenne syntyy näiden kahden samanaikaisen ilmiön yhteisvaikutuksena. Seuraava jähmettymistarkastelu pohjautuu W. Kurzin ja D.J. Fisherin kirjaan *Fundamentals of Solidification* ellei toisin mainita [Kur89].

3.1.1 Perusta

Edellytys jähmettymisen tapahtumiselle on, että systeemin lämpötila laskee sulamispisteen alapuolelle. Joissakin aineissa lämpötila voi laskea paljonkin sulamispisteen alapuolelle, ennen kuin jähmettyminen alkaa. Tilannetta, jossa aine on sulana sulamispistettä alemmassa lämpötilassa, kutsutaan alijäähtymiseksi. Tiettyyn rajaan saakka ytimiä syntyy sitä nopeammin, mitä suurempaa alijäähtyminen on. Toisaalta atomien liike hidastuu matalissa lämpötiloissa, jolloin ne eivät ehdi kulkeutua kiinteään kiteen lähetyville yhtä nopeasti kuin korkeammissa lämpötiloissa. Näiden ilmiöiden yhteisvaikutuksena ydintymisellä on tietty maksiminopeus.

Syntyvä jähmettymisrakenne riippuu jähmettyvän seoksen koostumuksesta, lämpötilagradientista sulassa ja kiinteässä aineessa sekä jähmettymisrajapinnan kasvunopeudesta. Nämä seikat määräävät sen, miten lämpö ja aine diffundoituu jähmettyvällä rajapinnalla. Useimmiten rajapinnalla on konsentraatioeroja, jotka johtuvat siitä, että liukoisuus sulassa on yleensä suurempi kuin kiinteässä aineessa. Tällöin liuennutta ainetta kasautuu enemmän sulaan faasiin rajapinnan lähelle. Joissain systeemeissä liukoisuus on suurempi kiinteässä aineessa, jolloin sulassa faasissa rajapinnan lähellä on vähemmän tai ei ollenkaan liuennutta ainetta kuin muualla systeemissä.

Liuennut aine voi liikkua diffuusion tai konvektion avulla. Konvektiossa aine siirtyy hyvin pitkien matkojen yli esimerkiksi kun seosta hämmennetään. Tätä mekanismia ei juurikaan tavata juoteliitosten jähmettymisen aikana, joten ainoaksi siirtymismekanismiksi jää diffuusio. Jos jähmettyminen on hyvin nopeaa, diffuusiota ei ehdi tapahtua tai se tapahtuu vain lyhyellä matkalla.

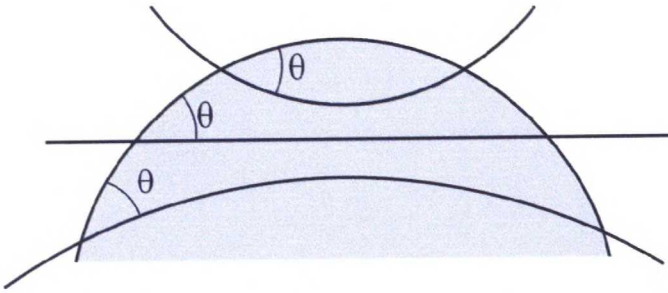
Merkittävästi toisistaan poikkeavilla jäähtymisnopeuksilla samasta materiaalista valmistettavien systeemien jähmettymisrakenne on erilainen. Nopeassa jäähdytyksessä ja hitaalla diffuusionopeudella aine ei ehdi kulkeutua tasapainopaikoille ja kiteet eivät kasva samalla tavalla kuin hitaammassa jäähdytyksessä, ja tuloksena on hienojakoisempi tai peräti amorfinen rakenne.

3.1.2 Ydintyminen

Ytimiä syntyy ja katoaa seoksessa tapahtuvan lämpötilan vaihtelun seurauksena. Tämä vaihtelu määrää myös sen, kasvavatko syntyneet ytimet kriittistä sädettä suuremmiksi, jolloin jähmettyminen etenee. Ytimet, joiden säde on kriittistä sädettä pienempi, sulavat.

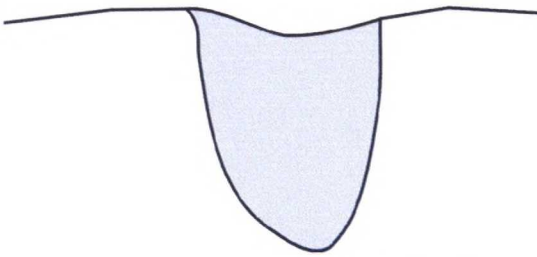
Ydintyminen voi tapahtua kahdella tavalla: homogeenisesti tai heterogeenisesti. Jos ytimet syntyvät alijäähtyneeseen sulaan, jossa ei ole ennestään kiinteitä partikkeleita, on kyseessä homogeeninen jähmettyminen. Heterogeenisessä ydintymisessä kiinteä faasi alkaa kasvaa jostakin jo seoksessa olevasta kiinteästä osasta. Tämä kiinteä osa voi olla sulassa oleva kiinteä partikkeli tai esimerkiksi upokkaan reuna. Heterogeeninen ydintyminen tapahtuu huomattavasti helpommin ja pienemmillä alijäähtymisillä kuin homogeeninen ydintyminen. Homogeenista ydintymistä ei voi tapahtua sulamispisteessä, sillä muutoksen vaatima aktivaatioenergia on tällöin ääretön. Mitä suurempi alijäähtyminen on, sitä pienempi on ytimen kriittinen säde ja ydintyminen on helpompaa. Heterogeeninen ytimen muodostus on helpompaa, sillä sulan ja kiinteän aineen välinen pintajännitystekijä on pieni, eikä se juurikaan riipu alijäähtymisen määrästä. Kun sulaa ainetta jähmettyy kiinteän kappaleen pinnalle, muodostuvan ytimen pintaenergia kasvaa vain hyvin vähän. Jos heterogeeninen ydintyminen on mahdollista, se alkaa niin paljon ennen homogeenista ydintymistä, ettei homogeenista ydintymistä ehdi tapahtua lainkaan.

Myös rajapinnan laatu, jolle heterogeeninen ydintyminen tapahtuu, vaikuttaa jähmettymisen kulkuun. Koverassa rajapinnassa olevan alkion atomeilla on kiinteässä aineessa useampia naapuriatomeita kuin kuperalla pinnalla olevilla atomeilla, joten atomien irtoaminen takaisin sulaan on vaikeampaa. Tilanne on esitetty kuvassa 6. [Cha64]



Kuva 6: Ydintyminen kaarevalla ja tasaisella rajapinnalla, kun kostutuskulma θ on sama. [Cha64]

Myös alkion tilavuus vaikuttaa jähmettymiseen: pienempi kide vaatii pienemmän alijäähtymisen, jotta jähmettyminen voi alkaa. Koveralla pinnalla olevalla kiteellä on pienempi tilavuus kuin vastaavalla kiteellä tasaisella tai kuperaalla pinnalla. Äärimmäinen tilanne on kuopassa sijaitseva alkio (kuva 7). [Cha64]



Kuva 7: Kuopassa oleva alkio. [Cha64]

Jos rajapinta on epätasainen mittakaavassa, joka on pieni alkion kokoon verrattuna, tehostuu ydintyminen, sillä alkion ja pinnan välinen kostutuskulma pienenee. [Cha64]

3.1.3 Jähmettymisen eteneminen

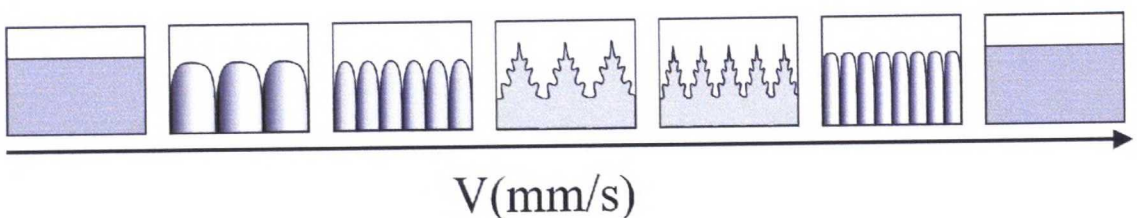
Jos jähmettyminen tapahtuisi äärettömän hitaasti, eikä faasirajoilla olisi pintajännityksiä, seos jähmettyisi tasapainopiiirroksen kuvaamalla tavalla. Tämä on kuitenkin idealisoitu tilanne, jota ei esiinny todellisuudessa. Todellisuudessa seosaineet eivät ehdi diffundoitua niin nopeasti, että sula ja kiinteä faasi olisivat homogeenisiä. Jos jähmettyminen on kuitenkin hidasta, voidaan olettaa, että termodynaaminen tasapainotila ehtii toteutua ainakin paikallisesti kiinteän ja sulan faasin rajapinnalla.

Jähmettyminen ei etene, jos kiinteät alkiot ovat kriittistä sädettä pienempiä. Tämän lisäksi kasvavan aineen edellä olevan sulan tulee olla lämpötilassa, joka on sulamislämpötilaa alempi. Jotta tämä toteutuisi jähmettymisen edetessäkin, tulee jähmettymisessä syntyvän lämmön poistua kiinteytyvältä rajapinnalta. Lämpö voi siirtyä jäljellä olevaan sulaan tai kiinteän faasin kautta pois jähmettyvältä rajapinnalta. Jähmettymisen eteneminen on nopeinta kun kiinteästä aineesta virtaa lämpöä pois yhtä nopeasti kuin jähmettymisen seurauksena syntyy lämpöä. Syntyvän lämmön määrä riippuu siitä, kuinka paljon ainetta jähmettyy.

Se, kuinka atomit kiinnittyvät kasvaviin ytimiin ja myöhemmin kiteisiin, määrää syntyvän kiinteän aineen rakenteen. Atomien kiinnittymistä kiteeseen säätelee niiden diffuusionopeus kiteen lähelle ja sopivien kiinnittymispaikkojen olemassaolo. Atomi voi myös irrota kiteestä. Mitä enemmän naapuriatomeja sillä on, sitä vaikeampaa sen on päästä irti kiteestä ja sitä helpompaa on kiteeseen kiinnittyminen. Myös rajapinnalla tapahtuva lämmön diffuusio vaikuttaa kasvun nopeuteen ja syntyvän kiinteän aineen rakenteeseen.

Rajapinnan muodon riippuvuus kasvunopeudesta

Se, millaiseksi kiinteän aineen ja sulan välinen rajapinta muodostuu, riippuu muun muassa kiinteän aineen kasvunopeudesta. Hyvin hitailla ja hyvin nopeilla kasvunopeuksilla rajapinta on tasainen. Hyvin suurilla kasvunopeuksilla seosaine ei ehdi diffundoitua sulaan, vaan se 'loukkuuntuu' kiinteään faasiin. Pienemmillä kasvunopeuksilla diffuusio ehtii tapahtua, joten syntyvässä kiinteässä faasissa on vähemmän seosaineita kuin suurilla nopeuksilla. Jähmettymisnopeuden kasvaessa tasainen kasvurajapinta muuttuu ensin solumaiseksi ja sitten dendriittiseksi ja lopulta takaisin solumaiseksi (kuva 8). Tässä työssä käytetään kasvunopeuksia, joilla rakenteen ei uskota muuttuvan uudelleen solumaiseksi.



Kuva 8: Rakenteen muuttuminen ja jakovälin pienentyminen kasvunopeuden suurentuessa.

[Kur89]

Vierekkäisten rakenteiden välimatka, eli jakoväli pienenee lämpötilagradientin ja kasvunopeuden suurentuessa ja pienenee seosainepitoisuuden kasvaessa. Poikkeuksen tästä säännöstä tekee alue, jolla rakenne muuttuu solumaisesta dendriittiseksi. Tällä alueella jakoväli kasvaa ensin selvästi ja alkaa sitten jälleen pienentyä.

Atomien siirtyminen kiinteän ja sulan rajapinnalla

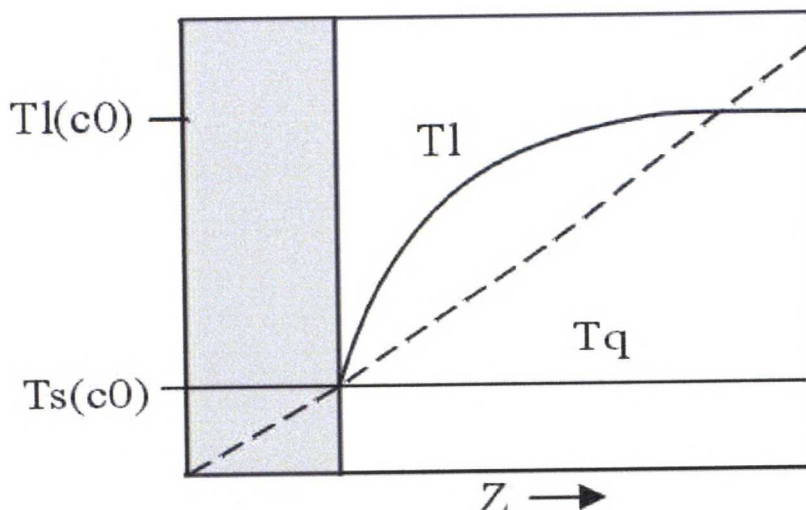
Kiteen kasvua kontrolloivat lämmön ja aineen diffuusio systeemissä, pintajännitysefekti sekä atomien kiinnittyminen kasvavaan kiteeseen. Atomien kiinnittymisen kannalta aineet voidaan jakaa kahteen luokkaan: fasettimaisiin ja ei-fasettimaisiin kiteisiin. Fasettimaisessa rakenteessa atomit voivat kiinnittyä kiteeseen vain tiettyihin paikkoihin, jolloin tietyt atomitasot kasvavat selvästi nopeammin kuin muut ja määräävät syntyvän kiteen muodon. Ei-fasettimaisessa aineessa kiinnityspaikat ovat jakaantuneet satunnaisesti, eikä kidesuuntien kasvunopeuksilla ole merkittäviä eroja. Ei-fasettimaisen kiteen muoto määräytyy pintajännityksen ja diffuusion perusteella. Vaikka kiinnittymiskohta on periaatteessa satunnainen, muodostuu tällaisista kiteistä kuitenkin dendrittejä. Niiden muoto perustuu siihen, etteivät kiteet ole täysin isotrooppisia. Atomien siirtyminen sulasta kiteeseen on tässä tapauksessa hyvin nopeaa, joten kiinnittymisen kinetiikalla ei ole juuri merkitystä. Metallien kiteet ovat nimenomaan ei-fasettimaisia. Fasettimainen rakenne taas on tyypillinen epämetalleille ja metallienvälisille yhdisteille. Joissakin tapauksissa syntyvä rakenne riippuu myös jähmettymisolosuhteista.

Rakenteen epästabiilisuus kiinteän ja sulan rajapinnalla

Kiinteän aineen ja sulan rajapinta voi muuttaa muotoaan kasvun aikana. Aineen jähmettyessä kiinteän aineen ja sulan rajapintaan kohdistuu erilaisia lämpötilanvaihteluiden, raerajojen ja liukenemattomien partikkeleiden aiheuttamia 'häiriöitä'. Stabiili rajapinta ei muuta muotoaan siihen kohdistuvien häiriöiden takia, epästabiili muuttaa.

Jos jähmettyvän aineen rajapinnan edessä on lakimääräisen alijäähtymisen alue, on olemassa ajava voima häiriöiden syntymiselle. Lakimääräisen alijäähtymisen alue muodostuu kun kasvurajapinnan edelle sulaan kerääntyy liuennutta ainetta. Sulan

sulamislämpötila laskee siihen kerääntyneen liuenneen aineen takia, jos jakautumiskerroin on pienempi kuin yksi. Jakautumiskertoimella tarkoitetaan seosaineen määrää kiinteässä aineessa verrattuna sen määrään sulassa faasissa. Rajapinnasta hieman kauempana olevassa alueessa on vähemmän liuenutta ainetta ja sulamislämpötila on korkeampi (kuva 9). Jos rajapinnan häiriö etenee lakimääräisen alijäähtymisen alueeseen, sen kasvu nopeutuu ja kasvu muuttuu solumaiseksi tai dendriittiseksi. Tällaisen alueen ollessa olemassa, ei kasvurajapinta voi pysyä tasaisena.



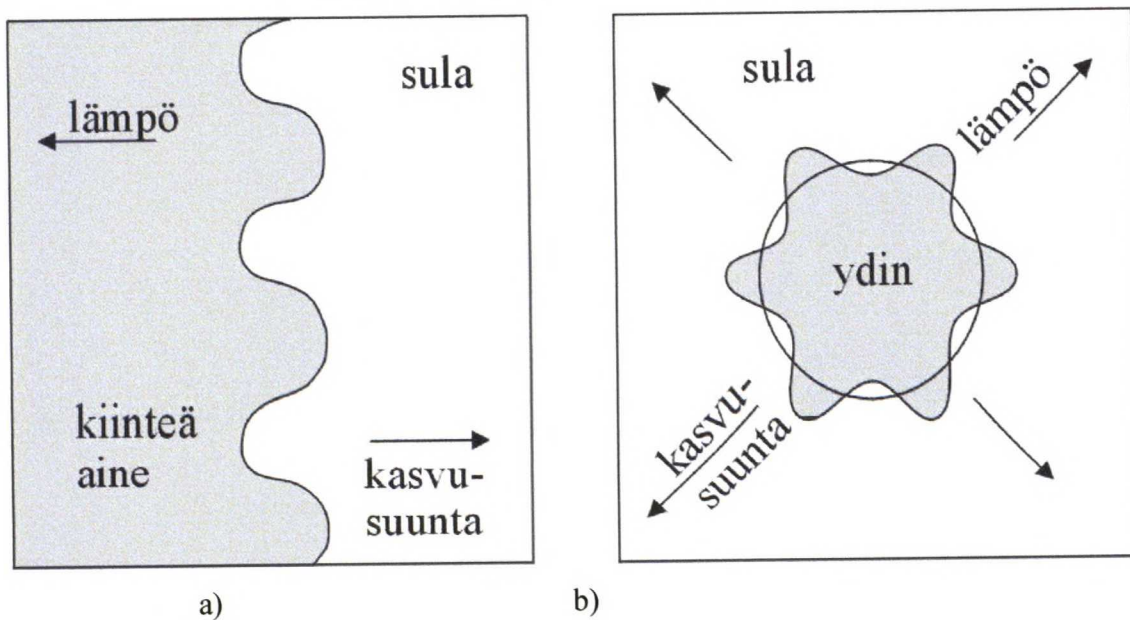
Kuva 9: Lakimääräinen alijäähtyminen. T_l = likviduslämpötila, T_q = sulan lämpötila. [Kur89]

Edellä esitelty lähestymistapa, joka selittää jähmettymisen etenemisen ainoastaan lakimääräisen alijäähtymisen avulla, ei ota huomioon muun muassa pintajännityksen vaikutusta syntyvään jähmettymisrakenteeseen, joten se ei suinkaan ole tyhjentävä kuvaus tapahtumista. Lyhyesti voidaan todeta, että pintajännityksestä johtuen kasvupintaan ilmaantuvilla rakenteilla on optimaalinen jakoväli, jolla ne kasvavat kaikkein nopeimmin. Pienemmillä arvoilla suuri kaarevuus aiheuttaa rakenteiden hitaamman kasvun tai jopa häviämisen. Suuremmilla arvoilla rakenteiden kasvua taas rajoittaa diffuusio.

Puhtaiden metallien jähmettymisrakenne

Puhtaat metallit jähmettyvät yleensä monikiteisiksi rakenteiksi. Puhtaan aineen jähmettyminen riippuu ainoastaan lämpövirrasta. Tasomaisesti etenevässä jähmettymisessä

sulan lämpötila kasvaa rajapinnan edellä ja jähmettyminen tapahtuu lämpövirran suhteen vastakkaiseen suuntaan. Tasa-akσιαalisessa kasvussa lämpö siirtyy kiteistä sulaan kiteiden kasvaessa. Tasomaisessa jähmettymisessä systeemin kuumin osa on sula, kun taas tasa-akσιαalisessa kasvussa itse kiteet ovat lämpimimpiä. Tilanne on esitetty kuvassa 10.

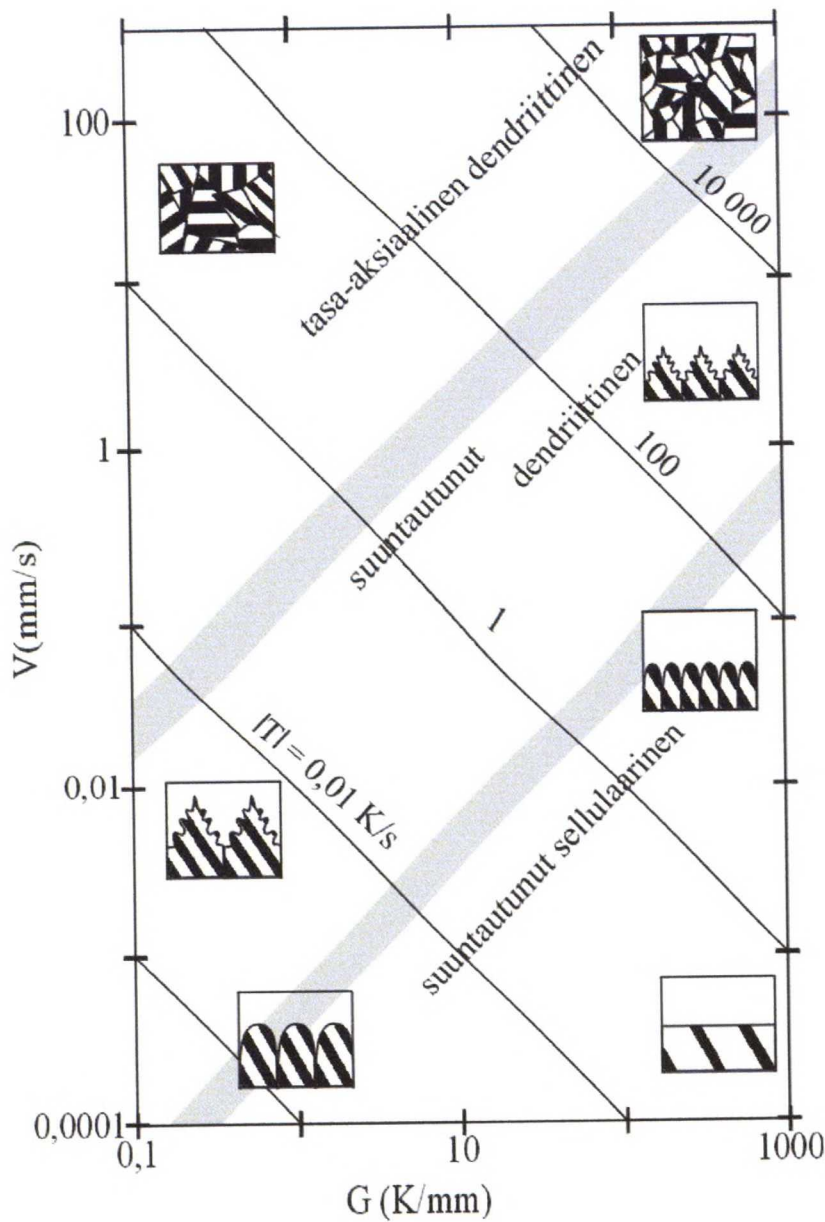


Kuva 10: Lämpövirran suunta a) tasomaisessa jähmettymisessä, b) tasa-akσιαalisessa jähmettymisessä. [Kur89]

Puhtaiden aineiden tasomaisesti etenevät rintamat ovat stabiileja, sillä jos tasoon kohdistuu häiriö, kasvaa lämpötilagradientti sulassa häiriön edellä mutta pienenee kiinteässä aineessa. Tästä johtuen lämpövuoto sulasta kärkeen kasvaa mutta pienenee kiinteässä aineessa, eli kärkeen tulee enemmän lämpöä kuin sieltä lähtee. Tämän perusteella häiriö sulaa ja rajapinta on jälleen tasomainen.

Puhtaan aineen tasa-akσιαalinen kide sen sijaan on aina epästabiili. Jos alunperin pallomaiseen kiteeseen syntyy häiriö, haihduttaa tämä häiriö lämpöä kiteestä tehokkaammin suuremman pinta-alansa takia ja häiriö kasvaa. Tämän takia puhtaan aineen tasa-akσιαaliset rakenteet muodostuvat aina dendriittisiksi.

Kuvassa 11 on esitetty kasvunopeuden ja lämpötilagradientin vaikutus syntyvään jähmettymisrakenteeseen.



Kuva 11: Jähmettymisnopeuden vaikutus syntyvään rakenteeseen tyypillisessä yhden faasin seoksessa, jossa sulamisalue on 50K. G = lämpötilagradientti, V = rajapinnan kasvunopeus. [Kur89]

Seosten jähmettyminen

Kun puhtaan aineen jähmettymisen määräsi pelkästään lämpötilagradientti, riippuu seosten jähmettyminen sekä lämmön, että aineen diffuusiosta. Koska aineiden keskinäinen liukoisuus on yleensä suurempi sulassa kuin kiinteässä tilassa, tapahtuu jähmettyessä liuenneen aineen diffuusiota sulaan. Jotta tällaisessa tilanteessa jähmettyvän rajapinnan

konsentraatio pysyisi koko ajan samana, tulisi siirtyneen aineen diffuusion olla rajoittamatonta ja systeemin päättymätön. Koska näin ei ole, rajapinnan konsentraatio muuttuu kasvun edetessä. Tätä ilmiötä kutsutaan mikrosuotautumiseksi. Se, kuinka nopeasti seosta jäähdytetään, vaikuttaa siihen, kuinka laajalla alueella mikrosuotautumista tapahtuu. Hitaalla jäähdytyksellä matka voi olla jopa 1mm, mutta hyvin nopealla jäähdytyksellä pitkänmatkan aineensiirtoa ei ehdi tapahtua lainkaan. Tämän takia nopeasti jähmettynyt seos on selvästi hienojakoisempi kuin hitaasti jähmettynyt. Mikrosuotautumisen aiheuttama konsentraation muutos vaikuttaa paikalliseen jähmettymislämpötilaan ja täten syntyvään rakenteeseen.

Eutektinen seos

Eutektisessa seoksessa kaksi tai useampi kiinteä faasi kasvaa yhtä aikaa sulasta. Koska yhdestä sulasta faasista muodostuu yhtä aikaa useampia kiinteitä faaseja, tulee aineen diffundoitua, jotta kaikki eutektisen rakenteen faasit muodostuvat. Joskus diffuusion tulee tapahtua hyvinkin pitkän matkan yli. Eutektisessa kasvussa yhden faasin hylkimää liuenutta ainetta tarvitaan toisten faasien kasvuun, joten liunneen aineen kasauma rajapinnan edessä ei ole niin suuri kuin tapauksessa, jossa vain yksi faasi kasvaa sulasta. Myöskään rajapinnan lähellä olevan sulan jähmettymislämpötilan alenema ei ole niin suuri kuin yhden faasin tapauksessa.

3.2 Jähmettymismikrorakenteita

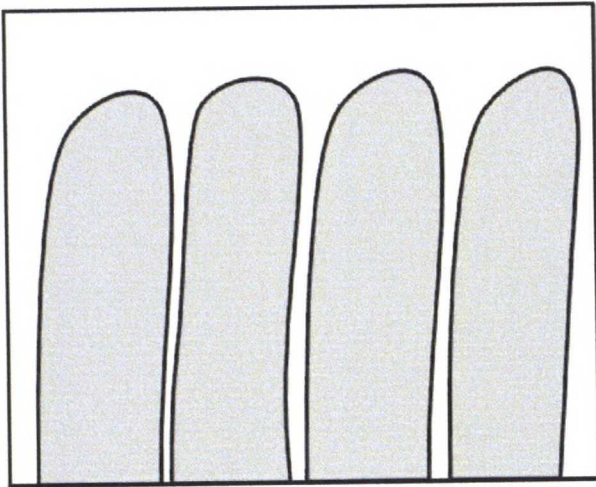
Jähmettymisrakenteen kohdalla nyrkkisääntönä voidaan pitää, että hienojakoisempi mikrorakenne on useimmissa kuormitustilanteissa myös mekaanisesti kestävämpi. Normaalisti rakenne on sitä hienompi, mitä suurempi on jähmettymisen ajava voima, eli jähmettymisnopeus. Seuraavassa tarkastellaan erilaisia mikrorakenteita ja niiden ominaisuuksia sekä jäähdytysnopeuden vaikutusta mikrorakenteeseen.

Solu- ja dendriittinen rakenne

Kuten aiemmin mainittiin, jähmettyvästä rajapinnasta tulee solumainen tai dendriittinen, jos rajapinnan edellä on lakimääräisen alijäähtymisen alue. Jos jakautumiskerroin on

pienempi kuin yksi, liuenneita aineita siirtyy kasvavien solujen tai dendriittien väliseen sulaan ja mikrosuotautuminen on varsin huomattavaa.

Solut ovat sormimaisia kiteitä, jotka kasvavat lämmön siirtymissuuntaa vastaan. Soluja muodostuu, kun lakimääräinen alijäähtyminen on pientä. Solumaista rakennetta kutsutaan myös sellulaariseksi rakenteeksi ja sitä tavataan useimmiten laimeissa seoksissa. Aiemmin mainittiin kasvurajapinnassa syntyvillä häiriöillä olevan tietty optimaalinen jakoväli. Vaikka solut ja dendriitit kehittyvät näistä häiriöistä, ei lopullisten solujen ja dendriittien jakoväli ole enää sama kuin alkuperäisellä häiriöllä, sillä se on liian pieni nopealle kasvulle.

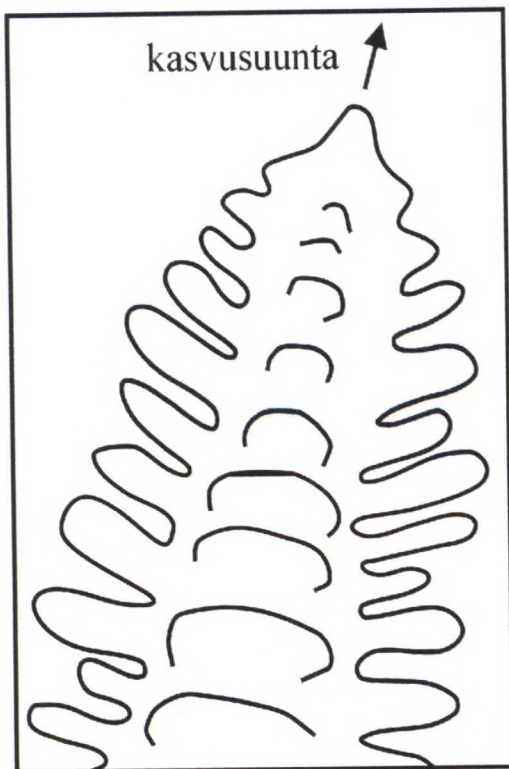


Kuva 12: Solumainen kasvurakenne [Kur89]

Tärkein jähmettymisrakenne on kuusimainen primäärikide, jota kutsutaan *dendriitiksi* (kuva 13). Dendriitti on kaikkein yleisimmin havaittava jähmettymisrakenne ja se muodostuu, kun lakimääräinen alijäähtyminen on suurta. Lämpötilagradientin pienentyessä ja jähmettymisnopeuden kasvaessa lakimääräisen alijäähtymisen alue suurenee ja solut alkavat muodostamaan oksia. Mitä pienempi lämpötilagradientti on kasvurajapinnan suunnassa, sitä helpommin rajapinta hajoaa dendriittiseksi. Tällöin oksat ovat myös pidempiä ja haarautuvat enemmän. Oksien lukumäärän on todettu lisääntyvän sitä enemmän, mitä suurempaa alijäähtyminen on.

Dendriitit kasvavat suuntaan, joka on mahdollisimman lähellä lämpövuon suuntaa. Miten lähelle tätä suuntaa ne täsmälleen kasvavat, riippuu siitä, miten lähellä lämpövuon suuntaa sijaitsee kasvulle suotuisa kidefaso.

Dendriittisen ja solumaisen rakenteen erottaminen tuottaa välillä ongelmia. Rakenne ei muutu hetkessä, vaan siirtymävälillä, josta on vaikea sanoa kumpaa rakenne on. Usein kaikki rakenteet, jotka eivät ole ideaalisen solumaista, tulkitaan dendriittiseksi.



Kuva 13: Pylväsdendriitti [Kur89]

Dendriittinen kasvu on nopein kiinteän aineen kasvamistapa. Tämä perustuu siihen, että dendriitin kärjellä on varsin suuri pinta-ala, mutta pieni tilavuus, joten siitä siirtyy tehokkaasti lämpöä ja materiaalia ympäröivään sulaan. Kärjen käyttäytyminen kasvun aikana määrää pitkälti syntyvän dendriitin rakenteen ja kasvunopeuden. Jähmettymisen aikana dendriitin kärki hylkii lämpöä ja seoksissa myös liuennutta ainetta, jos aineen jakaantumiskerroin on pienempi kuin yksi. Se, kuinka paljon kärki hylkii lämpöä tai seosainetta, riippuu kärjen terävyydestä. Kasvunopeuteen vaikuttaa rajapinnan edessä olevan sulan alijäähtymisen määrä.

Dendriittien runkojen väli tai solujen ytimien välinen etäisyys on tärkeä ominaisuus, sillä se vaikuttaa merkittävästi syntyvän kiinteän aineen mekaanisiin ominaisuuksiin. Myös dendriittien oksien keskinäinen välimatka vaikuttaa jonkin verran mekaanisiin ominaisuuksiin.

Eutektinen rakenne

Yleinen tilanne on, että toinen eutektisen rakenteen faaseista on matriisi, eli yhtenäinen kide, johon toisen faasin kiteet ovat hautautuneet. Tavallisimmin matriisina toimii se faasi, jota seoksessa on enemmän. Tällaisessa rakenteessa matriisifaasin ominaisuudet määräävät pitkälti rakenteen ominaisuuksiin. Monissa eutektikumeissa kumpikin faasi on kuitenkin jatkuva, eikä kumpaakaan voida kutsua matriisiksi. Matriisiin uponneen faasin muoto voi olla levymäinen, säikeinen tai pallomainen. Levymäisiä rakenteita muodostuu yleensä silloin kun kumpaakin faasia on lähes yhtä paljon (30-50%). Faasi on säikeinen, jos sitä on seoksessa vain vähän, alle 30%. Jos eutektikumissa on vahvoja säikeisiä rakenteita, on aineen virumisenkestävyys hyvä.

Jos seoksen eutektinen piste on hyvin lähellä seoksen jotain komponenttia, voi olla ettei eutektista rakennetta muodostu lainkaan, vaan toinen faasi kiteytyy kalvona toisen faasin primääristen kiteiden rajoille. Tällaiset kalvot aiheuttavat raerajahaurautta. Jotta kalvojen syntyminen vältettäisiin, voidaan seostaa jollakin aineella, joka aiheuttaa kalvoutuvaan faasiin suuremman pintajännityksen ja tämän seurauksena faasi omaksuu pallomaisen muodon.

Dendriittien ja eutektikumin kilpailu

Vaikka jähmettyminen alkaisi eutektisena, voi kasvumorfologia muuttua jähmettymisen aikana, jos rajapinta on epästabiili. Seuraavassa esimerkit on esitetty binäärisen eutektisen seoksen tapauksessa. Eutektinen rajapinta voi olla kahdella tapaa epästabiili: vain toinen tai molemmat faasit voivat olla epästabiileja. Jos vain toinen faasi on epästabiili, sen kasvu muuttuu dendriittiseksi. Näiden dendriittien väliin jää eutektikumia. Syynä dendriittiseen kasvuun on se, että toinen faasi kokee suuremman alijäähdytymisen ja pyrkii täten kasvamaan nopeammin kuin toinen. Tällainen rakenne esiintyy pääasiassa eutektisissa kahden komponentin seoksissa. Jos molemmat faasit ovat epästabiileja, syntyvä rakenne on

eutektinen solu- tai denriittirakenne. Syynä tähän on yleensä kolmas aine, joka jakautuu kumpaankin kiinteään faasiin.

3.3 Tinan jähmettymisrakenne

Tässä luvussa esitellään havaintoja siitä, miten erilaiset kasvuparametrit ja seosaineet vaikuttavat tinan jähmettymisrakenteeseen. Erityisesti kun verrataan vanhoja tutkimuksia tässä työssä tutkittuun juoteliitoksen jähmettymiseen, on huomattava, että vanhoissa tutkimuksissa tina on jähmetetty yksisuuntaisesti niin, että lämpötilagradientti lämpövuon kanssa kohtisuoraan suuntaan on nolla. Näytteet ovat useimmiten myös hyvin suuria: luokkaa 20cm x 20cm x 1cm. Rakennetutkimus on tehty tyypillisesti dekantoimalla, eli kaatamalla jähmettyvästä systeemistä sula aine pois. Näistä eroavaisuuksista huolimatta tulokset antavat viitteellistä tietoa siitä, millainen rakenne voi muodostua juoteliitoksiin.

3.3.1 Yleistä

Suurilla jähmettymisnopeuksilla tinakiteiden on huomattu jakautuvan laajoihin alueisiin, joiden orientaatiot poikkeavat hieman toisistaan. Näissä alueissa on useita soluja ja niiden leveys riippuu jähmettymisnopeudesta. Rakennetta kutsutaan striation-rakenteeksi. Rakenne on havaittu useimmiten yhdessä solumaisen rakenteen kanssa, mutta myös hyvin hitailla jähmettymisnopeuksilla, joilla solurakennetta ei esiinny.

Tinassa kasvu tapahtuu useimmiten $[110]$ suuntaan [War72, Wei52, Ahe67, Oha67].

Muita havaittuja kasvusuuntia ovat $\begin{bmatrix} \bar{1}10 \end{bmatrix}$ ja $[001]$ [Wei52]. Kasvu ei riipu pelkästään kidesuunnasta, vaan myös lämpövuon suunta ja seosainepitoisuus vaikuttaa siihen. Kasvusuunta vaikuttaa niin rakenteen mekaaniseen kestävyYTEEN kuin lämmönjohtavuuteenkin. Tinalla lämmönjohtuminen $[110]$ suuntaisten kiteiden läpi on suurempaa kuin esimerkiksi $[001]$ -kiteiden läpi [Oha67].

Tinaseoksissa seosaineet kulkeutuvat jähmettymisen aikana solu- ja striation-rajoille. Striation-rajoille kertyy enemmän seosaineita kuin solurajoille ja seosainepitoisuus on suurempi paikoissa, joissa useampi raja kohtaa. Tämä pätee aineille, jonka liukoisuus

sulassa tinassa on suurempi kuin kiinteässä. Sillä, millainen seosaineen kiderakenne on, tai reagoiko aine tinan kanssa, ei näytä olevan juurikaan merkitystä, vaan seosaineet kerääntyvät aina solu- ja striation-rajoille.

Myös konvektio, eli seoksen sekoittuminen jähmettymisen aikana, voi vaikuttaa syntyvään rakenteeseen. Konvektio on vaikuttava tekijä, jos jähmettymisnopeus on hyvin pieni (muutama millimetri minuutissa tai pienempi) tai jähmetettävä rakenne on suuri (leveys noin 1,0 mm tai suurempi) [Wei63]. Tutkimuksissa on todettu, että vertikaalisessa suunnassa jähmetetyissä pienissäkin systeemeissä konvektio oli merkittävä tekijä.

3.3.2 Tinan solumainen rakenne

Ideaalisimmillaan tinasolujen rakenne on lämpövuon suunnasta katsottuna heksagoninen. Rakenne on ideaalinen vain hyvin harvoin ja useimmiten rakenteessa on yhtä aikaa eri kokoisia ja muotoisia soluja. Solujen orientaatio eroaa toisistaan alle $0,25^\circ$. Solurakenteen koko ja säännöllisyys riippuu kasvunopeudesta, lämpötilagradientista ja seosaineesta sekä sen pitoisuudesta. Jähmettymisnopeuden kasvaessa ja lämpötilagradientin suurentuessa solukoko pienenee. Seosainepitoisuuden kasvaessa rakenteesta tulee epäsäännöllisempi.

3.3.3 Tinan dendriittinen rakenne

Dendriittisen rakenteen kohdalla suuremman kasvunopeuden ja pienemmän seosainepitoisuuden on huomattu saavan aikaan dendriittien kasvamista samansuuntaisiksi solumaiseen muotoon. Tällöin dendriittien oksittuminen on vähäistä. Pienemmällä nopeudella ja suuremmalla seosainepitoisuudella suorakulmaiset dendriitit taas asettuivat riveihin. Samansuuntaisia dendriittisiä levyjä on havaittu monissa tutkimuksissa. Näiden dendriittirivien välimatka pysyy samana rakeiden sisällä, mutta vaihtelee rakeesta toiseen, eivätkä eri rivien dendriitit kosketa toisiaan. Dendriittirivien etäisyys toisistaan kasvaa sitä mukaa kuin alijäähtyminen lisääntyy.

3.3.4 Striationit

Striationien leveys riippuu jähmettymisnopeudesta: kun kasvu on hitaampaa, striationit ovat leveämpiä. Normaalisti striationien leveys on millimetrin luokkaa tai sitä pienempi. Kasvunopeus vaikuttaa myös orientaatioeroihin. Mittauksissa orientaatioeroiksi on saatu $\frac{1}{2}$ -4 astetta [Teg51]. Orientaatioero syntyy siitä, että striationit ovat kiertyneet [110] suunnan suhteen. Striationin ja lämpövuon välisellä kulmalla ei ole merkitystä tähän kiertymiseen.

Striationien suunta riippuu jähmettymisnopeudesta sekä kidesuunnan [110] ja lämpövuon välisestä kulmasta. Jos [110] taso ja lämpövuono ovat samansuuntaisia, striationitkin kehittyvät tämän suuntaisiksi. Muussa tapauksessa striationien suunta kääntyy kohti [110] suuntaa sitä enemmän, mitä suurempi jähmettymisnopeus on. Hitailla nopeuksilla striationit ovat yhden suuntaisia jähmettymissuunnan kanssa, mutta suurilla kasvunopeuksilla suunnan [110] kanssa. Myös seosaine vaikuttaa jonkin verran kasvusuuntaan.

Kun sekä soluja että striationeita esiintyy rakenteessa yhtä aikaa, ovat striation-rajat soluseinämissä. Nämä rajat ovat aina samansuuntaisia eivätkä ne ylitä toisiaan.

3.3.5 Rakenteen muuttumisen ennustaminen

Rakenteen muuttumista sellulaarisesta dendriittiseksi on pyritty ennustamaan monilla yhtälöillä. Yksinkertaisimmillaan on esitetty, että rakenteen muutos tapahtuisi tietyllä lämpötilagradientin suhteella rajapinnan kasvunopeuteen, kun koostumus pysyy samana.

Toinen tulkinta on, että muutos tapahtuu samalla $\frac{G}{\sqrt{R}}$ -suhteella, missä G = lämpötilagradientti ja R = rajapinnan kasvunopeus, kun seoksen konsentraatio suhteessa seosaineen jakautumissuhteeseen pysyy samana. [Wal55, Pla60]

Monimutkaisempia ratkaisuja ovat muun muassa Tillerin, Plaskettin ja Winegardin sekä Rochan, Siqueiran ja Garcian yhtälöt.

On esitetty, että kasvu olisi solumaista, kun pätee [Wal55]

$$\frac{G}{R} > -\frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0}, \quad (1)$$

missä D = diffuusiokerroin sulassa,

m = likvidusviivan kulmakerroin,

G = lämpötilagradientti,

D = diffuusiokerroin sulassa,

R = kasvunopeus ja

k_0 = jakaantumiskerroin

Yhtälö on siitä ongelmallinen, että siinä käytetään tasapainopiiirroksen likvidusviivan kulmakerrointa. Useimmitenhan seosten tasapainopiiirrokset on määritetty teoreettisesti, ei kokeellisesti, joten niissä on todennäköisesti jonkin verran virhettä.

Plaskett ja Winegard ovat kehittäneet dendriittisen kasvun alkamisen ennustamiseen kaavan [Pla60]

$$\frac{G}{\sqrt{R}} = Ad_t \frac{C_0}{k_0}, \quad (2)$$

jossa G = lämpötilagradientti,

R = rajapinnan kasvunopeus,

A = vakio,

d_t = solujen keskimääräinen halkaisija rakenteen muuttuessa,

C_0 = konsentraatio ja

k_0 = jakaantumiskerroin.

Kokeellisissa tutkimuksissa yhtälön on havaittu pitävän paikkansa varsin hyvin ainakin pienille liuosainepitoisuuksille. Tässä yhtälössä hankaluuksia tuottaa solujen

keskimääräisen halkaisijan määrittäminen, erityisesti koska muutos ei tapahdu minään tietyssä hetkenä, vaan vähitellen.

Rocha, Siqueira ja Garcia taas päätyivät tulokseen, että tinalyijyseoksen rakenteen voi päätellä yhtälön [Roc03]

$$\eta = \frac{G_L}{V} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (3)$$

avulla. Tässä yhtälössä V on rajapinnan kasvunopeus ja G_L lämpötilagradientti sulassa. Jos $\eta > 1,0$, on rakenne solumainen. Alle 0,7 η -arvoilla rakenne on dendriittinen. Näiden arvojen välillä rakenne muuttuu solumaisesta dendriittiseksi.

3.4 Lyijytön CSP-nysty

Suurimmassa osassa lyijyttömiä juotteita on vähintään 90% tinaa. Tämän perusteella voidaan olettaa, että syntyvän rakenteen ominaisuudet ovat pitkälti samat kuin tinan. Monet ovatkin sitä mieltä, että lyijyttömässä juotteessa on tinavaltainen matriisi, johon on hautautunut pieniä määriä muita faaseja, kuten metallienvälisiä yhdisteitä.

Jos käytetään kuparijohtimia, muodostuu useimmiten juotteen ja piirilevyn sekä juotteen ja komponentin rajapinnoille Cu_6Sn_5 ja Cu_3Sn -yhdisteitä. Kuparin liukoisuus kasvaa tinapitoisuuden kasvaessa ja juotoslämpötilojen noustessa. Koska suurin osa lyijyttömistä juotteista on erittäin korkeatinaisia, on odotettavissa että kuparia liukenee jatkossa juotteisiin enemmän kuin perinteistä tinalyijyä käytettäessä. Myös käytettävät reflow-lämpötilat tulevat nousemaan, mikä sekin osaltaan edistää liukenemistä.

3.4.1 CSP-nystyn terminen ympäristö

Juoteliitoksen lämpötilagradientti riippuu juotosprofiilista ja kokoonpanon lämmönjohtavuudesta. Juotenystystä lämpö pystyy poistumaan johtumalla komponentin ja piirilevyn puolelta sekä säteilemällä nystyn ympäristöön. Juotenysty on kontaktissa

metallisiin, yleensä kuparisiin, lämmönjohtavuudeltaan hyviin, johtimiin komponentin ja piirilevyn puolelta. Myös ympäröivät nystyt säteilevät, ilmatila on pieni, ja ilman vaihtuvuus varsin vähäinen. Tämän perusteella voidaan olettaa, että lämpö poistuu juotenystystä pääasiassa johtumalla komponenttiin ja piirilevyyn. Sieltä lämpö kulkeutuu johtumalla muualle kokoonpanoon ja lopulta säteilemällä ympäristöön.

Juotteen kanssa kosketuksissa olevan rajapinnan tila ja karkeus vaikuttavat lämmönjohtumiseen pois nystystä ja siten syntyvään mikrorakenteeseen. Rajapinnassa oleva oksidikerros estää tai vaikeuttaa lämmön siirtymistä nystystä muuhun rakenteeseen kun taas karkea rakenne lisää lämmön siirron mahdollistavaa pinta-alaa. Oksidin puuttuminen ja rajapinnan karkeuden on huomattu aikaan saavan nystyyn hienomman mikrorakenteen. Suurempi lämmön johtumisalue johtaa nopeampaan lämmön poistumiseen ja täten nopeampaan jähmettymiseen. Hienompi rakenne voi johtua myös siitä, että karhea rajapinta rikkoo liitoksessa olevan oksidin ja parantaa näin lämmönjohtumista. Myös epäonnistunut komponenttien ladonta voi vaikuttaa mikrorakenteeseen pienentämällä pinta-alaa, jonka kautta lämpö poistuu kokoonpanon jäähtyessä. [Nar04]

3.4.2 SnAgCu-juotteen mikrorakenne

SnAgCu-juote muodostaa Ag_3Sn -, Cu_6Sn_5 - ja Cu_3Sn -yhdisteitä. Rajapintayhdisteiden koostumus ja rakenne riippuvat paitsi juotteesta, myös käytetyistä piirilevy- ja komponenttipinnoitteista. Useimmiten rajapinnoille syntyy Cu_6Sn_5 - ja Cu_3Sn -yhdisteitä juotteen reagoidessa johdinten kuparin kanssa. Yhdisteiden määrä ja muoto riippuvat reflow-profiilista sekä käyttöhistoriasta.

Joskus Cu_6Sn_5 -faasi voi muodostaa pitkiä, onttoja heksagonisia sauvoja. Jos nämä sauvat irtoavat kasvupinnasta, ne voivat kulkeutua syvemmälle juotteeseen ja edistää liitoksen vaurioitumista. Tämä faasi kasvaa rajapinnalla lähempänä juotetta ja on normaalisti paksumpi kuin Cu_3Sn -kerros. Cu_6Sn_5 -yhdisteen kasvu voi kuluttaa juotteesta huomattavan paljon kuparia. Jos piirilevypinnoitteena käytetään nikkeliä, voi Cu_6Sn_5 -yhdisteen sijaan muodostua $(Cu, Ni)_6Sn_5$ -yhdistettä [Zen01].

On esitetty, että jotkut SnAgCu-juotteen metallienväliset yhdisteet voisivat toimia ydintymispaikkoina toisille faaseille. Tämä on periaatteessa mahdollista, jos jokin yhdiste jähmettyy selvästi muita aikaisemmin. Se, mikä faasi jähmettyy ensin, riippuu juotteen koostumuksesta. Koska juotenystyn rajapinnat komponentin ja piirilevyn puolelta ovat koko prosessin aikana kiinteitä, on todennäköistä, että jähmettyminen lähtee niistä ja etenee niin nopeasti, ettei muuta ydintymistä ehdi tapahtua.

Jähmettymisnopeuden vaikutus metallienvälisen yhdisteiden kasvuun on kiistaton. Mitä nopeampi jähmettyminen on, sitä pienempiä yhdisteiden muodostamat kiteet ovat. Hienompi raerakenne vaikeuttaa useimmissa kuormitustilanteissa dislokaatioiden liikkumista ja liitos on luotettavampi. Myös matriisissa olevat erkaumat vaikeuttavat dislokaatioiden liikettä. Eutektisen SnAgCu-juotteen uskotaan olevan mekaanisesti luotettava juuri siinä olevien pienten, tasaisesti jakautuneiden Cu_6Sn_5 ja Ag_3Sn -kiteiden ansiosta [Feu02].

Mikrorakenne vaihtelee luonnollisesti juotteen koostumuksen mukaan jonkin verran. Korhonen ja Peng ovat kuitenkin todenneet, ettei lähellä eutektista koostumusta olevan juotteen mikrorakenne riipu niinkään koostumuksesta, vaan lähinnä jäähtymisnopeudesta. [Kor01, Pen01]

4. Työn tarkoitus

Tämä työ tehtiin Teknillisen korkeakoulun Elektroniikan valmistustekniikan laboratoriossa osana elektroniikan koon pienenemisen vaikutuksia tutkivaa IMR-projektia (Impact of Miniaturization on Manufacturing and Reliability of Electronics).

Työn tavoitteena on selvittää, millaisia mikrorakenteita juotteessa esiintyy, kuinka juoteliitos jähmettyy kokoonpanoa juotettaessa sekä kuinka paljon juote alijäähtyy ennen jähmettymisen alkamista. Tutkimuksessa halutaan selvittää nimenomaan juoteliitoksen alkuperäinen mikrorakenne, joten kokoonpanolle ei tehdä minkäänlaista jälkikäsittelyä. Erilaisten olosuhteiden, kuten termisen syklauksen, pudotuksen ja hehkutuksen vaikutuksia rakenteeseen on kuitenkin syytä tutkia, kunhan ensin tiedetään, mikä on alkuperäinen rakenne.

Vaikka tutkimustulokset eivät ole yleisesti sovellettavissa mihin tahansa kokoonpanoon, toivotaan tulosten auttavan tulevaisuudessa tutkimusongelmien asettelussa ja kertovan jotain siitä, millaisia rakenteita SnAgCu-juoteliitoksesta voi esiintyä.

5. Tutkimusmenetelmät

Aiemmissa tutkimuksissa on havaittu, että kun juoteliitoksista otetaan kuvia polarisaatiomikroskopiolla, näkyy niissä useita erillisiä alueita. Tässä työssä halutaan selvittää, toistuvatko havaitut alueet koko nystyn läpi ja ovatko ne syntyneet juoteliitoksen jähmettymiskäyttäytymisen seurauksena. Tämän selvittämiseksi tutkitaan 12 x 12mm:n kokoisten, neliön muotoisten CSP-komponentin (chip scale package) SnAgCu-juoteliitosten mikrorakenteita tekemällä useita poikkileikkausnäytteitä samoista juoteliitoksista ja tutkimalla niitä optisella mikroskoopilla sekä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Poikkileikkauksia tehdään sekä pysty- että vaakasuoraan juoteliitosten kolmiulotteisten rakenteiden selvittämiseksi. Juotteen jähmettymiskäyttäytymistä tutkitaan DSC-mittauksilla (differential scanning calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria) sekä mittaamalla CSP-komponentin jäähtymistä reflow-uunissa.

Poikkileikkausnäytteitä varten juotettiin kahdelle OSP-pinnoitetulle (OSP, organic solder protectant, orgaaninen suojapinnoite) ja kahdelle NiAu-pinnoitetulle piirilevyille yksi CSP-komponentti kullekin. Juottamisessa käytetty reflow-uunin lämpötilaprofiili ja käyttöohjelman ilmoittamat lämpötilan vaihteluvälit on esitetty taulukossa 2. Piirilevynä käytettiin pudotustestejä varten kehitettyä piirilevyä, jonka kaaviokuva on esitetty kuvassa 14. Piirilevyssä oli paikat 15 komponentille, joista keskimmaiselle komponentti juotettiin. Yhdelle piirilevyille juotettiin vain yksi komponentti levyn keskelle, jotta lähekkäin olevien komponenttien termiset massat eivät vaikuttaisi nystyjen jähmettymiseen. Toiselle puolelle piirilevyä on valmistettu mikroläpiviennit, toiselle ei. Komponentit juotettiin sille puolelle, jolla läpivientejä ei ollut.

Taulukko 2: Reflow-uunin säädöt mittauksen aikana

	T/°C	Vaihteluväli /°C
Alue1	145	+20 - (-10)
Alue2	165	±10
Alue3	235	±10
Alue4	265	±10
Alue5	185	±10

5.1 Lämpötilan mittaaminen termoparilla

Termoparia, eli termoelementtiä, käytetään lämpötilan mittaamiseen. Termoparin toiminnan perusta on se, että kahdesta materiaalista valmistetussa suljetussa virtapiirissä kulkee virta, kun liitokset ovat eri lämpötiloissa. Virran aiheuttaa termojännite, joka riippuu käytetyistä materiaaleista. Jotta lämpötilaa voitaisiin mitata luotettavasti, tulee vertailuliitoksen lämpötilan pysyä vakiona mittauksen ajan.

Termoparin materiaalina käytetään yleensä metalleja, sillä ne ovat varsin stabiileja lämpötilan muuttuessa. Myös puolijohteita käytetään, mutta niiden stabiilius ei ole yhtä hyvä. Se, millä alueella termoparia voidaan käyttää, määräytyy elementissä käytettyjen materiaalien mukaan.

Tässä työssä haluttiin selvittää, miten reflow-uunin jäähtymistehon muuttaminen vaikuttaa juotenystyn kokemaan lämpötilaan, jos reflow-profiilia ei muuten muuteta. Mittaus tehtiin Heraus EWOS 5.1 –uunilla. Nystyjen lämpötilaa mitattiin piirilevyllä juotetusta CSP-komponentista termoparien avulla. Piirilevyllä oli myös toinen CSP-komponentti, mutta se oli niin kaukana mitattavasta komponentista, ettei sen uskota vaikuttaneen tuloksiin. CSP-komponentit oli juotettu piirilevyllä jo aikaisemmin, joten mittaustilanne ei vastaa täysin aitoa reflow-juottamistilannetta ja esimerkiksi juokсутteen vaikutus nystyn kokemaan lämpötilaan jää tutkimatta.

Uunin jäähdystystä ei mittauksessa pystytty säätämään, vaikka uunin käyttöohjelma ilmoitti, että se olisi ollut mahdollista. Ainoa tekijä, jota pystyttiin muuttamaan ja joka voisi vaikuttaa jäähtymisnopeuteen ilman että reflow-profiilia muutettiin, oli tuulettimien teho. Tehoa pystyttiin säätämään välillä 60-100%.

Lämpötilaprofiilia mitattiin K-tyypin termopareilla ja Gold M.O.L.E –mittarilla. Termoparit mittasivat lämpötilaa ilmasta komponentin päältä, sekä piirilevyn alta komponentin kohdalta. Komponentin lämpötilaa mitattiin sen keskelle ja nurkkaan kiinnitetyillä termopareilla. Termopareja varten komponenttiin oli porattu reiät, jotka ulottuivat mahdollisimman lähelle nystyjä, mutta eivät aivan niihin asti. Näihin reikiin termoparit oli kiinnitetty silikonilla. Vastaaviin kohtiin oli porattu reiät myös piirilevyyn ja niihin kiinnitetty termoparit, jotta pystyttiin mittaamaan lämpötilaprofiilia aivan nystyjen

alta. Nämäkin termoparit oli kiinnitetty silikonilla. Mittaustulos ei vastaa täysin nystyn kokemaa lämpötilaa, sillä termoparia ei ole kiinnitetty aivan nystyn pintaan. Termopari ja sikoni, jolla se on kiinnitetty, voivat myös muuttaa termistä ympäristöä jonkin verran. Mitattavan kokoonpanon perässä uuniin laitettiin toinen piirilevy, jonka ainoa tarkoitus oli tukea termopareja. Viimeisenä uuniin meni Gold M.O.L.E –mittari, johon termoparien toiset päät oli kytketty. Käytetty reflow-profiili oli sama, kuin juotettaessa CSP-komponentteja poikkileikkausnäytteitä varten.

5.2 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

DSC (differential scanning calorimetry) eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria tutkii näytteeseen sitoutuvaa ja siitä vapautuvaa lämpömäärää lämpötilan muuttuessa tai pysyessä vakiona. Tällä menetelmällä tutkitaan esimerkiksi aineiden sulamis- ja lasiutumislämpötiloja, lämpökapasiteettia sekä faasimuutoksia. Menetelmä on erityisen suosittu polymeerien tutkimuksessa. Tutkittavat näytteet painavat muutamasta milligrammasta muutamaan kymmeneen milligrammaan. Tarvittava näytekokoo riippuu tutkittavasta materiaalista.

DSC-tutkimuksessa näytteestä vapautuvaa tai siihen sitoutuvaa lämpövuota voidaan tutkia lämpötilan tai ajan funktiona. Laitteessa on paikat kahdelle upokkaalle, joista toiseen laitetaan tutkittava näyte. Toinen on referenssiupokas, jonka lämpövuohon toisen upokkaan ja siinä olevan näytteen aiheuttamaa lämpövuota verrataan. Näin saadaan selville näytteen aiheuttama lämpövuoto. Yleensä referenssiupokas on tyhjä. Laite antaa mittaustuloksena käyrän, jossa reaktiopiikin pinta-ala on suoraan verrannollinen mitattavan aineen reagoineeseen määrään.

Tässä työssä DSC-mittauksilla haluttiin selvittää SnAgCu-juotteen alijäähtyminen. Mittaukset tehtiin TKK:n Polymeeriteknologian laboratorion Perkin-Elmer DSC 7 –laitteella. DSC-mittauksia tehtiin sekä alumiini-, että kupariupokkaissa. Tavallisimmin mittaukset tehdään alumiiniupokkaissa, mutta elektroniikkakokoonpanossa juoteliitos jähmettyy kiinni kuparijohtimeen. Tämän takia mittauksia tehtiin myös kupariupokkaissa. Alumiiniupokkailla tehdyissä mittauksissa jäähdytysnopeudet olivat 6°C/min ja 120°C/min,

kupariupokkaiden tapauksessa 120°C/min. Käytetyn juotteen koostumus oli Sn0,62Ag0,4Cu.

Taulukossa 3 on esitetty alumiiniupokkaassa tutkittujen näytteiden painot ja DSC-laitteen lämpötilaprofiilin asetukset.

Taulukko 3: Alumiiniupokkaassa tutkittujen näytteiden painot ja lämpötilaprofiili mittausten aikana

	Näyte 1	Näyte 2
Paino/mg	15,4	10,1
Alkulämpötila (°C)	40	40
Lämmitysnopeus (°C/min)	200	200
Tmax (°C)	240	240
pitoaika (min)	1	1
Jäähdytysnopeus (°C/min)	6	120

Jotta tilanne olisi saatu mahdollisimman hyvin vastaamaan aitoa reflow-juottamistilannetta, upokkaat etsattiin laimennetussa typpihapossa ja joissakin tapauksissa kupariupokkaisiin laitettiin myös juoksutetta. Piirilevyllähän kuparijohtimet on päällystetty hapettumisen estävällä suojapinnoitteella ja juottamisessa käytetään juotepastaan, jossa on juotteen lisäksi myös juoksutetta. Koska upokkaaseen voitiin laittaa juotenäyte ja upokas sulkea vasta etsauksen jälkeen, on todennäköistä, että upokkaaseen on ehtinyt muodostua oksidikerros jo ennen kuin näyte saatiin DSC-laitteeseen. Testejä tehtiin sekä etsatuissa ja etsaamattomissa upokkaissa eri juoksutteilla ja ilman juoksutetta. Tarkemmat mittaustiedot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4: Kupariupokkaassa tehtyjen DSC-mittausten tiedot

	Upokkaan etsaus kyllä/ei	Juoksute	Juote /p-%	Juotteen paino /mg
Mittaus1	ei	ei	Sn0,6Ag0,4Cu	6,3
Mittaus2	kyllä	ei	Sn0,6Ag0,4Cu	11,3
Mittaus3	kyllä	Juoksute1	Sn0,6Ag0,4Cu	3,2
Mittaus4	ei	Juoksute2	Sn0,6Ag0,4Cu	9,2
Mittaus5	kyllä	Juoksute2	Sn0,6Ag0,4Cu	7,7
Mittaus6	kyllä	Juoksute3	Sn0,6Ag0,4Cu	11,3
Mittaus7	kyllä	ei	Sn3,7Ag0,7Cu	23,7

Käytetyt juoksutteet olivat Matronic Oy:n Pro26 (juoksute 1), Multicoren Multifix Rework Flux 450-01 (juoksute 2) ja Multicoren Ersin Actiec 5 Test Flux (juoksute3).

Kun upokkaaseen laitettiin juotteen lisäksi juoksutetta, tehtiin upokkaan kanteen kaksi reikää, jotta juoksutteen höyrystyvät osat pääsisivät haihtumaan, eivätkä aiheuttaisi painetta upokkaan sisälle. Reikien ei uskota vaikuttaneen merkittävästi mittauksen tuloksiin [Sta04]. Reiät olivat varsin pieniä, joten on mahdollista, etteivät juoksutteen haihtuvat osat päässeet pois juotteen lähettyviltä niin nopeasti, kuin reflow-juottamisessa.

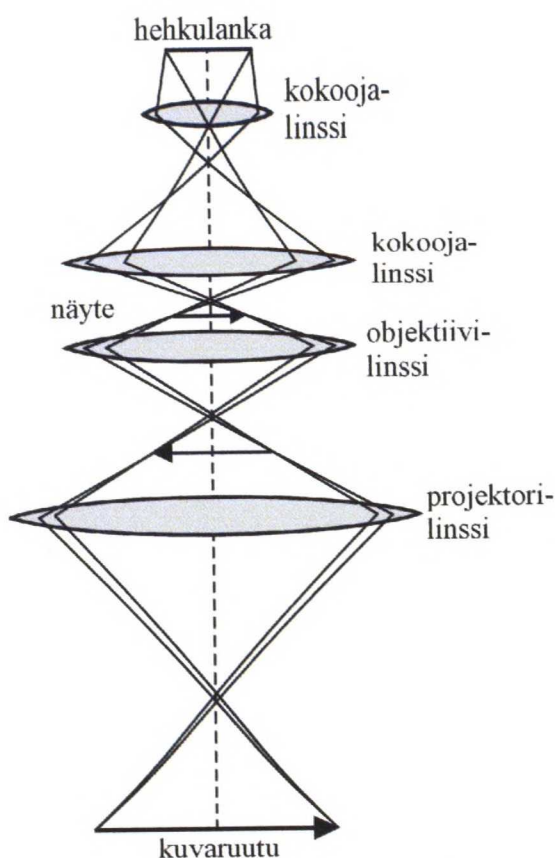
5.3 Mikroskopia

Mikroskoopit kategorisoidaan tyypillisesti sen mukaan, havainnoidaanko näytettä valon vai elektronisuihkun muodostaman kuvan perusteella. Toinen erottava tekijä on se, muodostetaanko tarkasteltava kuva kerralla linssien avulla, vai peräkkäin piste pisteeltä pyyhkäisemällä näytteen pintaa tarkasteltavaan alueeseen verrattuna pienellä säteellä. Tavallisessa optisessa mikroskoopissa kuva muodostuu kerralla linssien avulla, pyyhkäisyelektronimikroskoopissa vähitellen.

5.3.1 Optinen mikroskooppi

Optisen mikroskoopin suurennokset ovat tyypillisesti korkeintaan 2000-kertaisia ja pienimmät erotettavat yksityiskohdat ovat noin 0,5 μ m:n luokkaa. Optisen mikroskoopin syvyystarkkuus ei ole kovin hyvä, joten tutkittavien näytteiden tulisi olla varsin tasaisia.

Säteen kulku optisessa mikroskoopissa on esitetty kuvassa 15. Valo kerätään ensimmäisellä kokoojalinssillä ja toinen kokoojalinssi kontrolloi valon siirtoa tarkasteltavan näytteen pinnalle. Näytteestä sironnut säteily kerätään objektiivilinssillä. Se muodostaa tarkasteltavasta kohteesta suurennetun kuvan, jota suurennetaan edelleen muilla linssillä. Kuva saadaan tarkaksi säätämällä näytteen asemaa linssisysteemin suhteen. Kohdistus hoidetaan tarkkojen hammasrattaiden avulla.



Kuva 15: Valon kulku optisessa mikroskoopissa. [Saw96]

Näytettä voidaan tarkastella useammalla eri toimintatavalla riippuen siitä, mitä piirteitä halutaan tarkastella. Kirkaskuvatoiminnossa mikroskoopin kuva muodostuu näytteestä heijastuneesta valosta, kun taas tummakuvatoiminnossa käytetään diffraktoitunutta valoa. Tummakuvatoiminnon kontrasti on selvästi suurempi ja näytteen pinnanmuodot näkyvät paremmin. Näytteeseen voidaan kohdistaa myös polarisoitua valoa, josta kerrotaan tarkemmin seuraavassa luvussa.

Tässä työssä CSP-komponentin juotenystyjä tutkittiin tummakuvatoiminnolla. Jotta rakenne näkyisi selvemmin, näytteitä etsattiin. Etsauksessa käytettiin seosta 5ml HCl:a, 1dl etanolia. Etsausajat vaihtelivat kahdesta kymmeneen sekuntiin.

Polarisaatiomikroskopia

Polarisaatiotutkimus perustuu aineen anisotrooppisuuteen valon suhteen, eli siihen, että aineen eri osat heijastavat polarisoitunutta valoa eri suuntiin. Jos näytteessä on esimerkiksi kaksi aluetta, joiden taitekerroin tai orientaatio ovat erilaisia, valo heijastuu niistä eri suuntiin ja alueet havaitaan eri sävyisinä. Mikroskoopissa polarisoitunut valo saadaan aikaiseksi asettamalla valaistussysteemiin polarisoija. Lisäksi objektiivilinssin ja okulaarin väliin sijoitetaan kierrettävä analysaattori, jonka avulla näytteestä heijastuneen valon polarisaatiota voidaan tutkia. Se, minkä värisinä alueet näkyvät, riippuu analysaattorin asennosta. Sama alue voi näyttää eri väriseltä analysaattorin asennosta riippuen. Kiertämällä analysaattoria voidaan eliminoida eri suuntiin värähtelevät valonsäteet ja näytteen kirkkaus ja väri muuttuu.

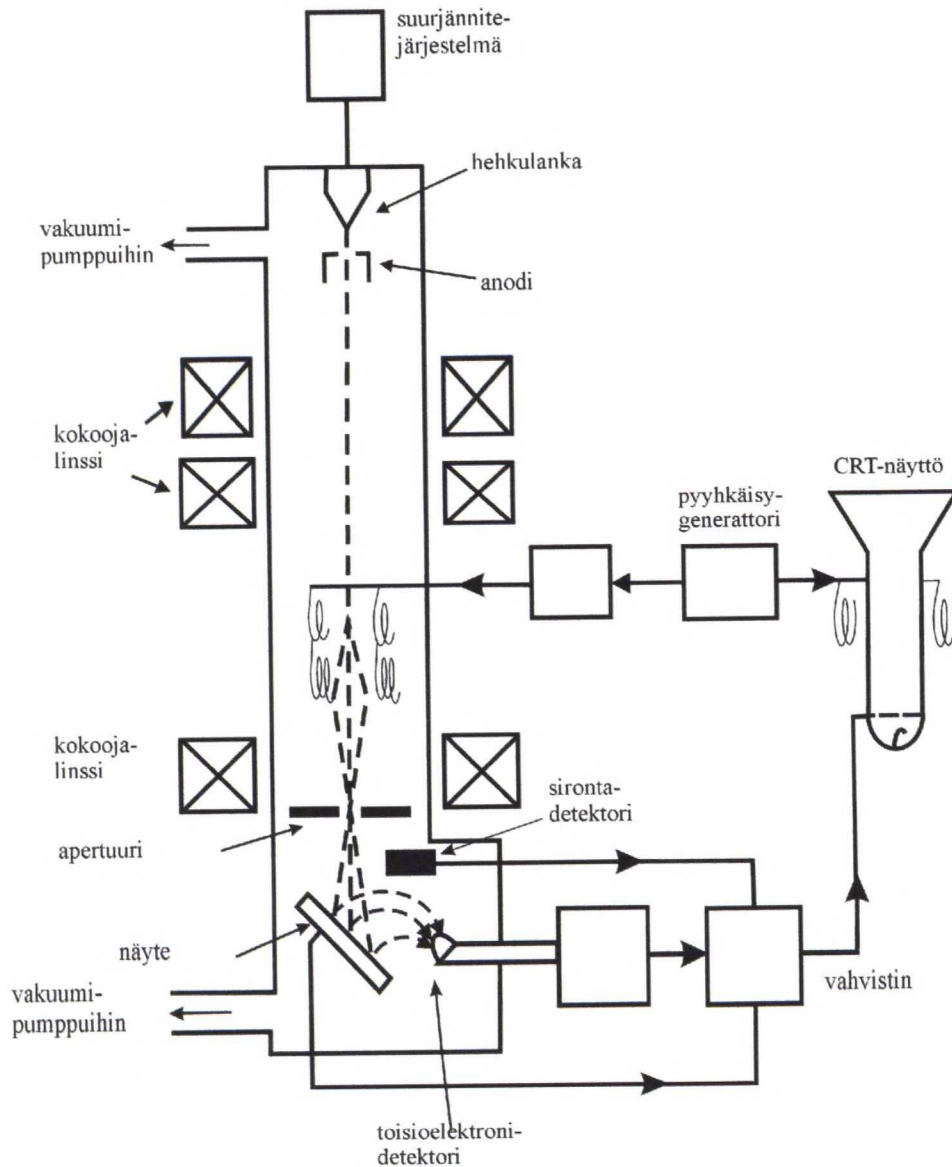
Aiemmissa tutkimuksissa on huomattu, että tarkasteltaessa SnAgCu-juotteen poikkileikkausnäytteitä polarisoidulla valolla, näkyy nystyssä usein muutama eri sävyinen alue. Tässä tutkimuksessa haluttiin selvittää, ovatko alueet todellisia ja toistuvatko ne koko nystyn läpi. Komponenteista tehtiin poikkileikkausnäytteet ja niitä tutkittiin polarisoidulla valolla. Samasta juoteliitoksesta tehtiin useita, lähekkäisiä poikkileikkauksia rakenteen muodon selvittämiseksi.

5.3.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEMillä (scanning electron microscope) tutkitaan näytteiden pintoja ja niiden kemiallista koostumusta. SEMillä saadaan merkittävästi suurempia, jopa 10^5 -kertaisia, suurennoksia kuin optisella mikroskopiolla. SEMin resoluutio ja syvyysresoluutio ovat selvästi optista mikroskooppia parempia ja sillä pystytään tutkimaan jopa 1nm:n kokoisia yksityiskohtia.

SEMissä näytteen pintaa pyyhkäistään pienellä elektronisäteellä. Näytteestä muodostetaan kuva siitä sironneiden tai siitä irronneiden elektronien perusteella. Jotta näyte ei varautuisi, kun sitä pommitetaan elektroneilla, täytyy näytteen pinnan olla johtava. Jos näyte itsessään ei johda sähköä, se pinnoitetaan esimerkiksi kromilla tai kullalla.

Kuvassa 16 on esitetty pyyhkäiselektronimikroskoopin kaaviokuva.



Kuva 16: Pyyhkäiselektronimikroskoopin kaavakuva. [Saw96]

Näytteestä tulee kahdenlaisia elektroneja, joiden perusteella kuva voidaan muodostaa. Pyyhkäisevästä säteestä tulevat elektronit heijastuvat näytteen pinnasta ja näitä elektroneja

kutsutaan takaisinsirontaelektroneiksi. Säteen elektronit voivat myös irrottaa näytteestä elektroneja, joita kutsutaan toisioelektroneiksi. Takaisinsirontaelektronien energia on selvästi suurempi, noin 20keV, kuin toisioelektronien, joiden energia on noin 50eV.

Takaisinsirontaelektronit tulevat näytteestä useamman mikrometrin syvyydeltä, jolloin ne kertovat enemmän näytteen koostumuksesta kuin toisioelektronit. Takaisinsirontaelektroneista muodostetusta kuvasta (BEI, back-scattered electron image) voidaan erottaa pienimmillään 20nm:n kokoisia yksityiskohtia. Toisioelektroneista muodostetulla kuvien (SEI, secondary electron image) avulla voidaan tutkia 1mm-5nm:n kokoisia alueita. Toisioelektronit tulevat näytteen pinnasta muutaman nanometrin syvyydeltä, joten kuvan resoluutio on erittäin hyvä. Kuva muodostuu pinnan korkeuserojen aiheuttamista kontrastieroista.

Näytteen koostumuksen määrittäminen SEMillä

Elektronisäteen osuessa näytteeseen, se voi virittää atomeja, jos sen energia on tarpeeksi suuri. Elektronien palatessa viritetyltä tilalta syntyy röntgensäteilyä, joka on ominaista näytteen atomeille. Säteen elektronien hidastuessa niiden osuessa näytteeseen syntyy jatkuvaa röntgensäteilyä, joka muodostaa säteilyspektrin taustan.

Jos pyyhkäisyelektronimikroskoopissa on detektori röntgensäteiden havaitsemista varten, voidaan näytteen kemiallinen koostumus tietyllä alueella selvittää. Röntgensäteiden intensiteettiä voidaan tutkia aallonpituuden tai energian funktiona. Aallonpituuden perusteella tehtävää analyysia kutsutaan aallonpituusdispersiiviseksi spektrometriaksi (WDS, wavelength dispersive x-ray spectrometry). Tässä tekniikassa eri alkuaineiden spektrit on helppo erottaa toisistaan. Energiadiispersiivisessä spektrometriassa (EDS, energy dispersive x-ray spectrometry) toisiaan lähellä olevien aineiden spektrin erottaminen toisistaan on joskus hankalaa.

Aivan kaikissa tapauksissa kemiallista koostumusta ei voida määrittää tarkasti. Kevyimpiä alkuaineita (järjestysluku alle 11) on vaikea tai jopa mahdotonta havaita ja hyvin pieniä pitoisuuksia ei voida tunnistaa tai mitata.

6. Tulokset

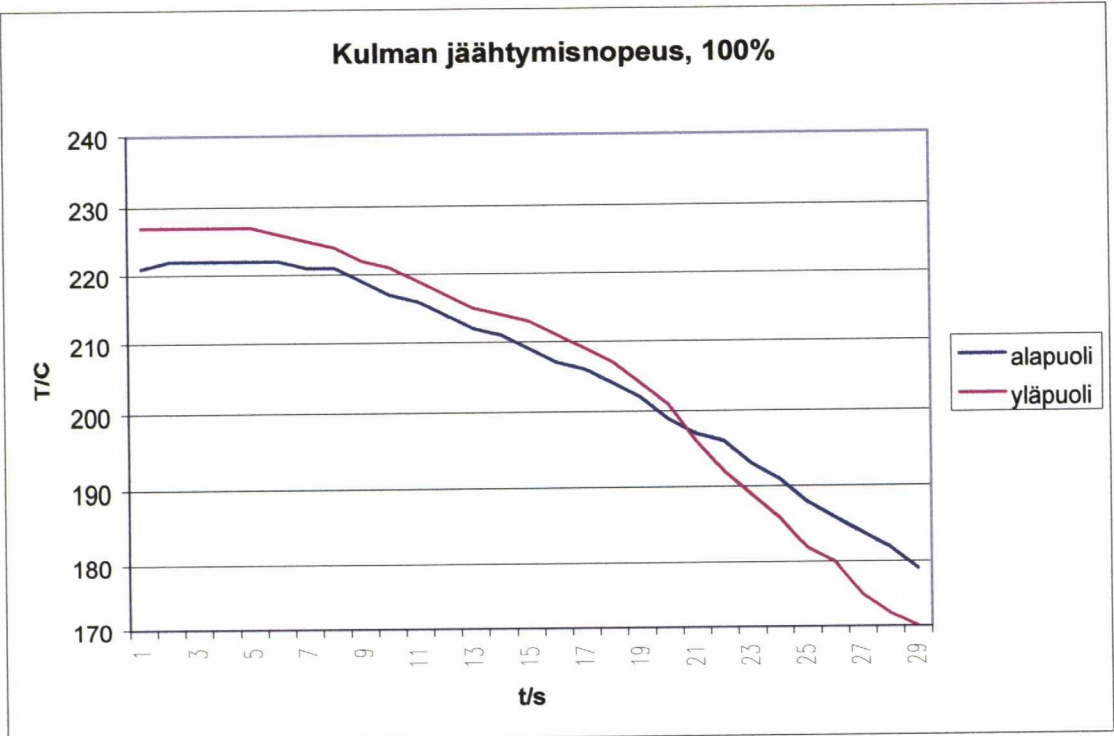
Tuloksista käy ilmi, että SnAgCu-juoteliitoksessa on useampia, eri orientaatioissa olevia alueita. Näiden alueiden rajoille on kerääntynyt metallienvälisiä yhdisteitä yhtenäisempinä jonoina kuin alueiden sisällä oleville solurajoille. Tinahopeakuparijuotteen alijäähtyminen kupariupokkaassa oli noin 10°C luokkaa, eli jähmettyminen alkoi välillä 204-208°C. Komponentin jäähtymismittausten mukaan tällä alueella ei voida sanoa varmasti, onko juoteliitoksen komponentin vai piirilevyn puoli matalammassa lämpötilassa. Tämän perusteella ei myöskään voida päätellä, mistä liitoksen jähmettyminen alkaa. Havaitut rakenteet olivat hyvin monimuotoisia, joten on todennäköistä, että myös jähmettyamisen alkamispaikka vaihtelee varsin paljon.

6.1 Jäähdytyksen vaikutus reflow-uunissa

Tuuletintehon vaikutus jäähdytysnopeuteen jäi epäselväksi. Komponentin kulmassa tuuletinteholla ei näyttänyt olevan juuri vaikutusta jäähtymisnopeuteen, mutta komponentin keskustan jäähdytysnopeus oli jonkin verran suurempi 60% teholla. Erot eivät kuitenkaan olleet kovin suuria, joten varmoja johtopäätöksiä ei voida tehdä. 60%:n tuuletinteholla lämpötilan lasku ja nousu alkoivat myöhemmin kuin 100%:n teholla ja korkein saavutettu lämpötila oli noin 10°C korkeampi.

Kun kokoonpano saavutti prosessin maksimilämpötilan, oli komponentin puoli selvästi lämpimämpi kuin piirilevy. Kokoonpanon jäähtyessä lämpötilat nystyn eri puolilla samassa kohtaa komponenttia vaihtelivat suuresti. Piirilevyn lämpötilan alittaessa 220°C komponentti oli vielä selvästi piirilevyä kuumempi, mutta se jäähdyi nopeammin ja kaikissa tapauksissa komponentti saavutti 170°C:n lämpötilan ennen piirilevyä. Tällä välillä lämpötilaero komponentin keskellä nystyn ylä- ja alaosan välillä vaihteli +6°C:sta -8°C:een (nystyn yläpuolen lämpötila – alapuolen lämpötila). Vastaavassa tilanteessa komponentin kulmassa olevan nystyn yli oleva lämpötila vaihteli välillä +3°C – (-12°C). Lämpötila myös putosi selvästi nopeammin komponentin kulmassa kuin keskustassa, mikä oli odotettavissa.

Nystyn yläpuolen lämpötila komponentin kulmassa alittaa alaosan lämpötilan noin 200°C:ssa, kun komponentin keskellä sama tapahtuu vasta noin 185°C:n paikkeilla. 60%:n tuuletinteholla lämpötila oli sama nystyn ala- ja yläpuolella jo muutamaa astetta mainittua korkeammissa lämpötiloissa ja 100%:n teholla pari astetta alhaisemmissa lämpötiloissa. Kuvassa 17 on esitetty esimerkkinä lämpötilan putoaminen komponentin kulmassa kokoonpanon jäähtyessä.



Kuva 17: Lämpötilan putoaminen CSP-komponentin nurkassa nystyn ylä- ja alapuolella kun reflow-uunin tuuletusteho on 100%.

Se, mistä juoteliitoksen jähmettyminen alkaa, riippuu komponentin ja piirilevyn lämpötilaeroista jäähtymisen aikana sekä juotteen alijäähtymisen määrästä. Alijäähtymisen tutkimiseksi tehtiin DSC-mittauksia.

6.2 DSC-mittaukset

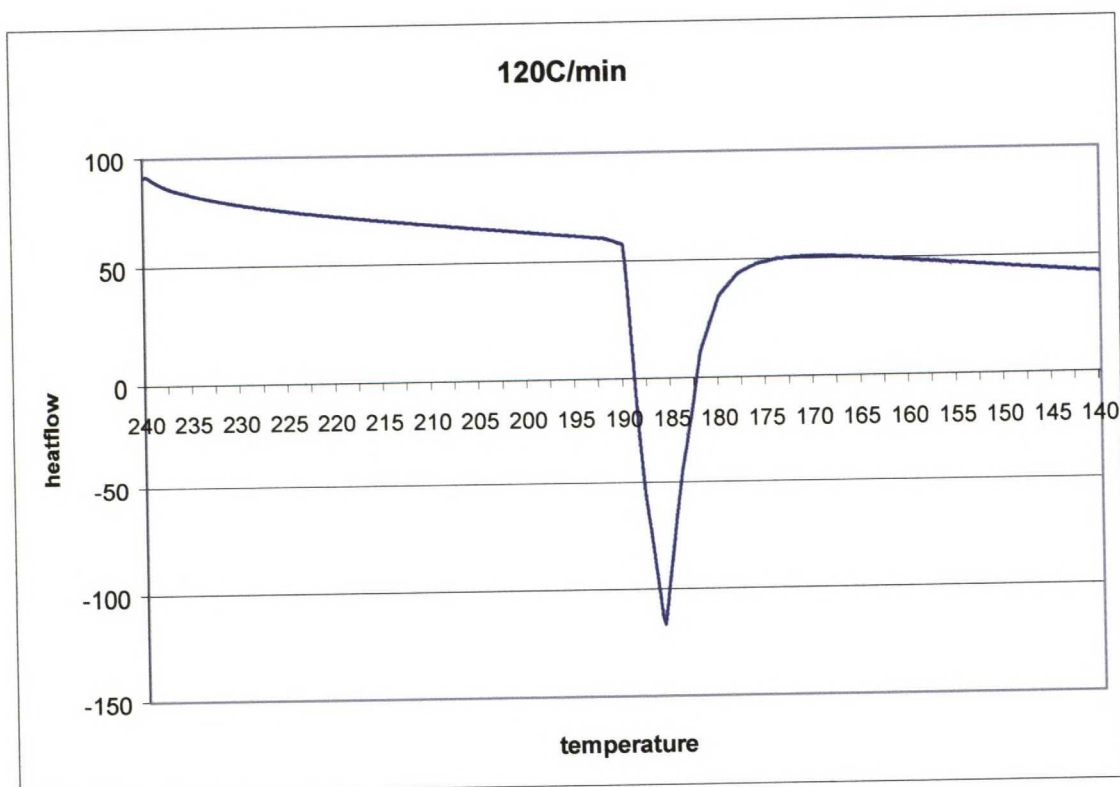
Koska jähmettymisnopeus ei ole sama asia kuin jäähtymisnopeus, sitä ei voida mitata edellisessä kappaleessa esitetyllä tavalla. Jähmettymisnopeutta tutkittiin DSC-mittauksella, jolla saadaan selville myös juotteen alijäähtyminen. Alijäähtymisen ja edellä mitatun jäähtymisnopeuden avulla halutaan selvittää, mistä jähmettyminen alkaa.

Jäähtymisnopeuden mittauksessa tulokseksi saatiin välillä $T_{\max} - 180^{\circ}\text{C}$ $1,8\text{--}2,3^{\circ}\text{C}$ sekunnissa riippuen nystyn paikasta ja reflow-uunin tuuletintehosta. Pastanvalmistajien lyijyttömille juotteille suositteluissa reflow-profiileissa jäähtymisnopeus on tyypillisesti välillä $1,2\text{--}2,7^{\circ}\text{C/s}$ ($70\text{--}160^{\circ}\text{C/min}$). DSC-mittaukset päätettiin tehdä nopeudella 2°C/s , sillä sen katsotaan vastaavan tyypillistä jäähdytysnopeutta reflow-uunissa. Lisäksi tehtiin vertailumittaus nopeudella 6°C/min ($0,1^{\circ}\text{C/s}$).

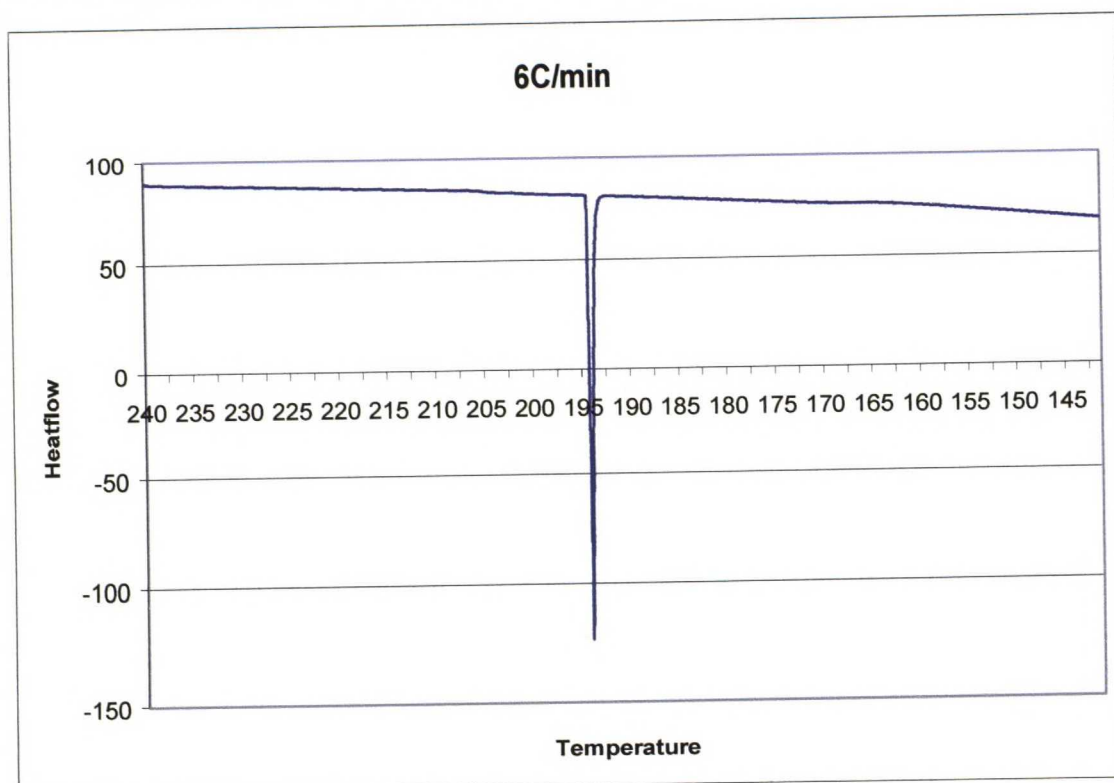
Tutkittava juotenäyte ($\text{Sn}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}$) eroaa hieman poikkileikkausnäytteitä varten juotettujen komponenttien juotelitosten koostumuksesta ($\text{Sn}_{0,9}\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}$).

Alumiiniupokkaassa tehdyissä mittauksissa juote alkoi jähmettyä 6°C/min :n jäähdytysnopeudella 194°C :ssa, eli alijäähtyminen oli 23°C . Nopeudella 120°C/min alijäähtyminen oli 27°C ja jähmettyminen alkoi 190°C :ssa. Tulokset ovat saman suuntaisia aikaisempien tutkimusten kanssa, jotka esittävät erilaisten SnAgCu-juotteiden alijäähtymiseksi $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ [Kim03, Moo00]. Mielenkiintoista on, että jähmettymiskuvaajissa (kuvat 18 ja 19) on nähtävissä vain yksi jähmettymispiikki, eikä eri faasien jähmettymistä pysty erottamaan toisistaan.

Kun lämpövuota tutkittiin ajan funktiona, huomattiin, että jähmettyminen kestää varsin kauan: 6°C/min jäähtymisnopeudella noin 20 sekuntia ja nopeudella 120°C/min noin 11 sekuntia. Tänä aikana lämpötila ehtii laskea 2°C ja 21°C vastaavasti. Varsinkin suuremmalla jäähdytysnopeudella lämpötilan lasku jähmettymisen aikana on merkittävää ja jähmettyminen päättyy kokonaan vasta 169°C :ssa.

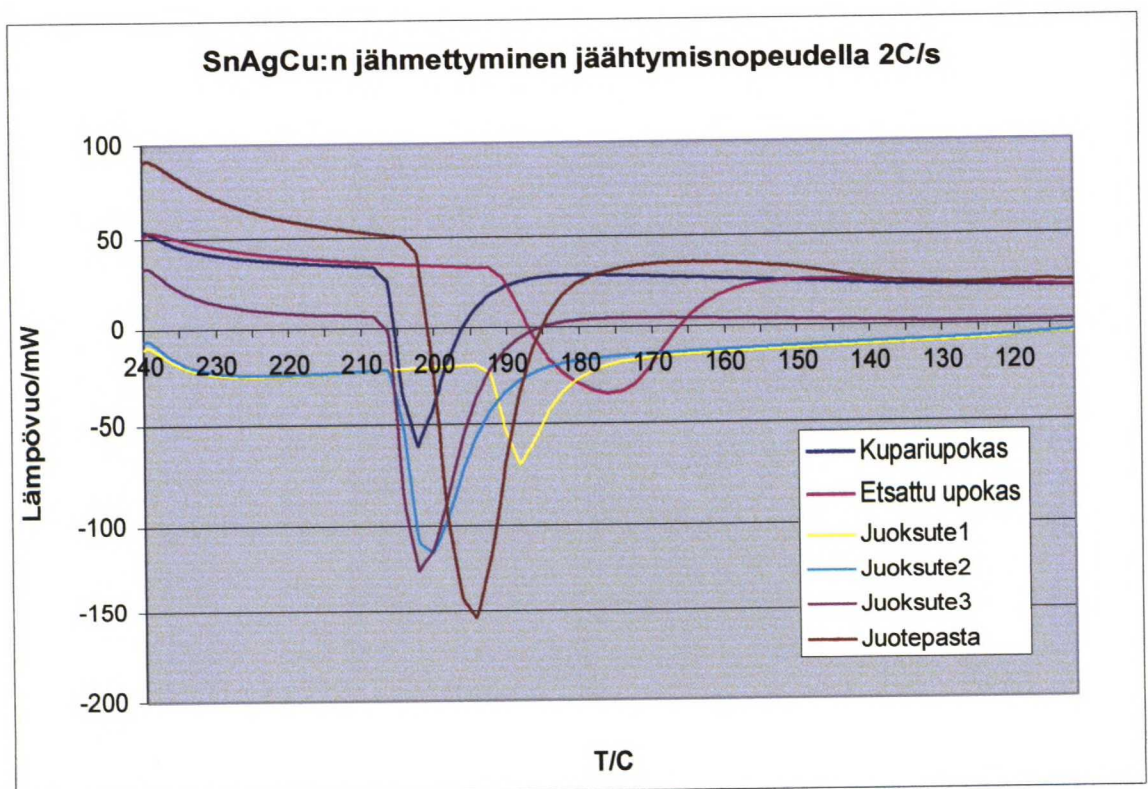


Kuva 18: Lämpövuoto, kun juotetta jäähdytetään nopeudella 120°C/min.



Kuva 19: Lämpövuoto, kun näytettä jäähdytetään nopeudella 6°C/min

Kupariupokkaissa jähmettyminen alkoi selvästi aikaisemmin kuin alumiiniupokkaissa, 204-208°C:ssa tilanteesta riippuen. Jähmettymiskäyrät on esitetty kuvassa 20. Kuvaajassa käyrät, jotka kuvaavat juotetta etsatussa upokkaassa ilman juoksutetta ja juotetta yhdessä juoksute 1:n kanssa, eroavat muista sillä niiden jähmettyminen alkaa selvästi myöhemmin. Kun nämä upokkaat avattiin, huomattiin, ettei juote ollut sulanut kunnolla, vaan se oli saman muotoinen kuin laitettaessa upokkaaseen. Juote ei myöskään ollut kiinnittynyt upokkaaseen. Käyrien erikokoiset piikit selittyvät sillä, että juotetta oli näytteissä eri määrä.



Kuva 20: Juotteen jähmettyminen kupariupokkaassa jäähtymisnopeudella 120°C/min.

Kupariupokkaassa ydintyminen alkoi suunnilleen samassa lämpötilassa (204-208°C) riippumatta siitä, oliko upokkaassa juoksutetta vai ei. Merkittävin tekijä näyttääkin olevan itse upokkaan materiaali, ei se, onko upokas etsattu vai ei, tai mitä juoksutetta käytetään. Tämä viittaisi siihen, ettei upokkaiden etsaaminen ole onnistunut kunnolla. Jähmettyminen kesti kokonaisuudessaan noin 10-15 sekuntia, jonka aikana lämpötila laski 21-32°C. Näytteissä, joiden juottuminen ei ollut onnistunut, jähmettyminen kesti parikymmentä

sekuntia ja lämpötila laski jopa 44°C. On huomattava, että käytetyt näytteet ovat tilavuudeltaan huomattavasti suurempia kuin yksittäinen CSP-komponentin nysty, joten jähmettyminenkin kestää todennäköisesti jonkin verran kauemmin. Mittauksista voidaan kuitenkin päätellä, että lämpötila-alue, jonka aikana jähmettyminen tapahtuu, on varsin laaja. Suuri ero juotteen alijäähtymisessä alumiini- ja kupariupokkaiden välillä selittyy sillä, että juote kostuttaa selvästi paremmin kupariupokasta ja ydintyminen on heterogeenista. Alumiiniupokkaassa kostutus on huonompi ja on mahdollista, että jähmettyminen alkaa homogeenisellä ydintymisellä.

Tutkittaessa komponentin jäähtymistä reflow-uunissa todettiin, että komponentti on alun perin piirilevyä korkeammassa lämpötilassa mutta jäähtyy piirilevyä nopeammin. Komponentin lämpötilan todettiin laskevan piirilevyn lämpötilaa alemmas välillä 184-207°C riippuen nystyn sijainnista ja uunin tuuletustehosta. Kun verrataan kupariupokkaassa tehtyjä DSC-mittauksia näihin tietoihin, voidaan todeta, ettei saatujen tietojen perusteella voida sanoa varmasti, kummalta puolelta juotenystyjen jähmettyminen alkaa. Jähmettymisen alkaminen näyttää riippuvan ainakin nystyn sijainnista ja reflow-uunin tuuletintehosta. 100% tuuletinteholla komponentin lämpötila laski piirilevyä alemmas välillä 184-188°C, joten voitaisiin olettaa, että tässä tapauksessa jähmettyminen alkaa piirilevyn puolelta. 60%:n teholla vastaava lämpötila-alue on 196-207°C. Komponentin keskustanystyn kohdalla komponentin lämpötila laski piirilevyä alemmas vasta 196°C:ssa, joten on mahdollista, että ydintyminen alkaa tässä tapauksessa piirilevyn puolelta. Kulmanystyjen kohdalla ei voida sanoa mitään varmaa.

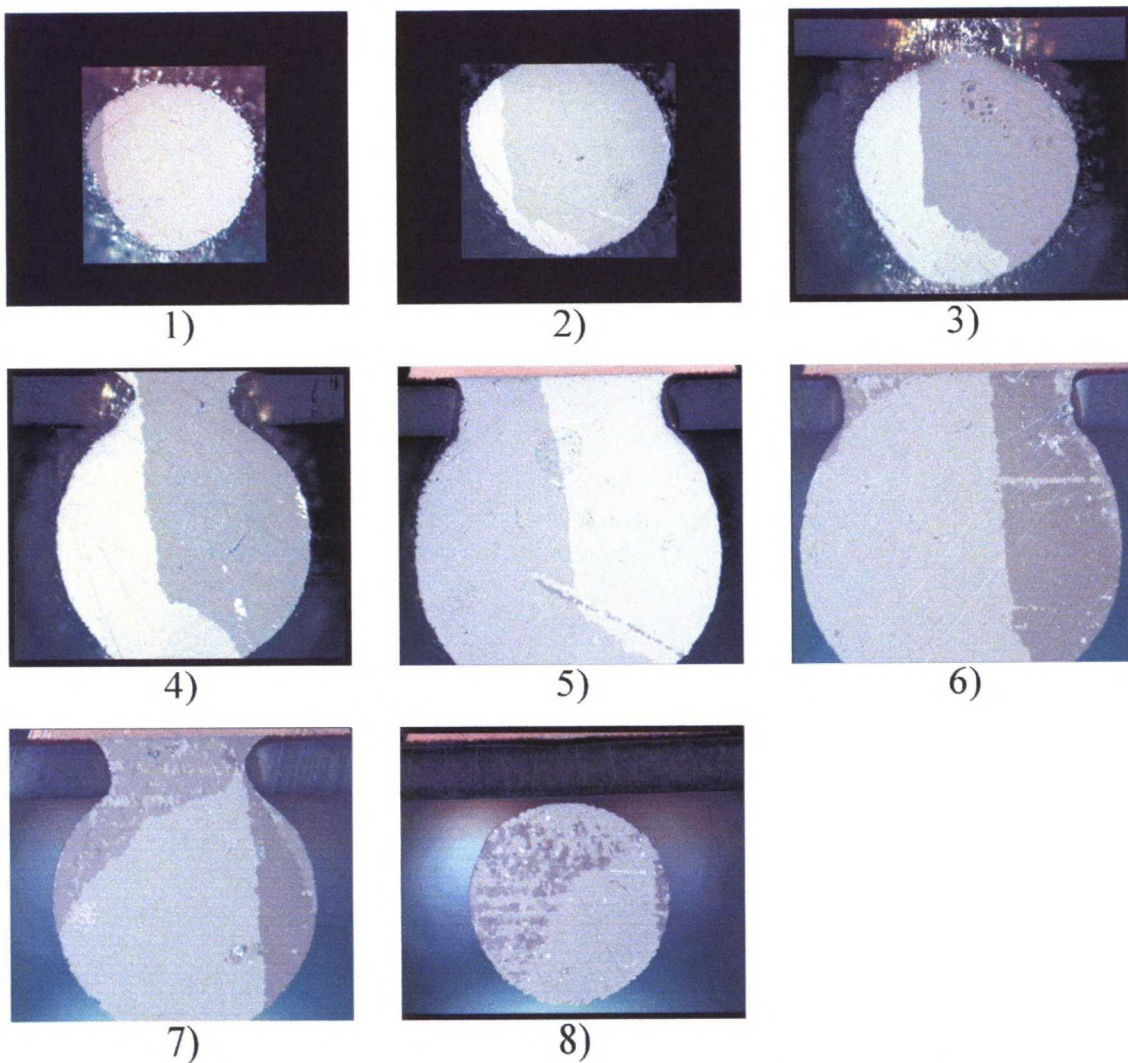
Lämpötilagradientit ja siten jähmettymisen alkaminen riippuu luonnollisesti kokoonpanosta. Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että samassa kokoonpanossa saman komponentin eri nystyjen jähmettyminen voi hyvinkin alkaa eri puolilta nystyä. Mittauksissa todettiin myös, että lämpötila laski jähmettymisen aikana varsin merkittävästi. Jos jähmettyminen kestää näin kauan myös reflow-uunissa, on mahdollista, että jähmettymisrintamat ydintyvät juoteliitoksessa sekä komponentin että piirilevyn puoleiselle rajapinnalle.

6.3 Poikkileikkausnäytteet

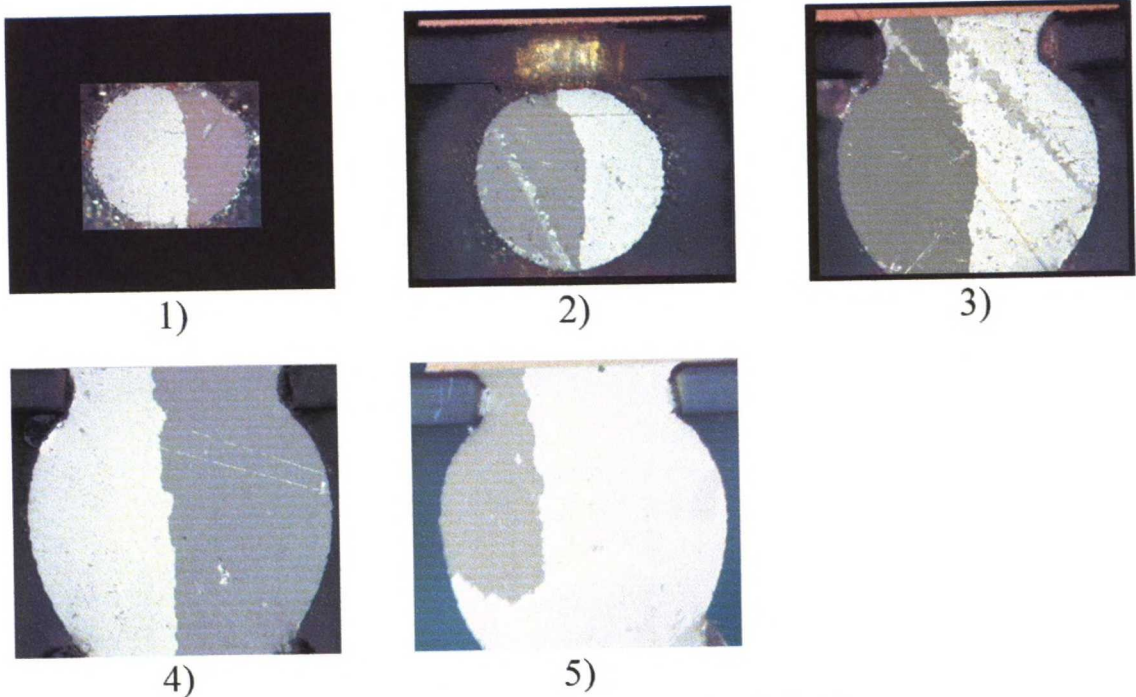
Poikkileikkausnäytteitä tutkittiin tekemällä useita näytteitä samoista nystyistä. Se, kuinka mones leikkaus on kysymyksessä, esitetään kuvissa koodilla LX, jossa L tarkoittaa poikkileikkausta ja X järjestysnumeroa. NiAu1- ja OSP1-näytteiden nystyille on annettu järjestysnumero sen mukaan, kuinka monensia ne ovat komponentin vasemmasta laidasta katsottuna. NiAu2- ja OSP2-näytteiden juoteliitosten sijainti on ilmoitettu kertomalla kuinka mones nysty on vasemmasta laidasta katsottuna ja kuinka monennessa rivissä ylhäältä päin se on.

Polarisaatiokuvat

Polarisaatiokuvissa havaittiin suuressa osassa nystyjä useampia erivärisiä alueita, jotka toistuivat koko nystyn läpi, kuten kuvasarjoista 21 ja 22 voidaan havaita. Useimmiten alueita oli kaksi tai kolme. Alueet eivät pysyneet samanlaisina koko nystyn läpi vaan muuttuivat jonkin verran, mutta yhteys edelliseen kuvaan oli aina hyvin selvä. Tutkimuksen aikana ei löydetty yhtäkään tapausta, jossa rakenne olisi leikkausten välillä muuttunut niin radikaalisti, ettei sillä ollut yhteyttä edelliseen rakenteeseen. Alueiden keskinäinen väriero viittaa siihen, että niiden orientaatio eroaa toisistaan, jolloin polarisoitunut valo heijastuu eri alueista eri lailla.



Kuva 21: NiAu1-komponentin 13. nysty ja sen rakenteen kehittyminen nystyn läpi. Kuvan alla olevat numerot kertovat, kuinka mones poikkileikkaus on kyseessä.



Kuva 22: OSP1-komponentin 11. nysty ja sen rakenteen kehittyminen.

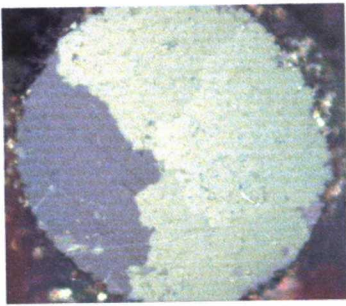
Polarisaatiokuvissa havaittavia erilaisia alueita löydettiin NiAu1-näytteestä kymmenestä nystystä kolmestatoista (76,9%), OSP1-näytteestä 12 nystystä (92,3%). NiAu2-näytteen 144 nystystä alueita löydettiin 22 nystystä (15,3%) ja OSP2-näytteestä 17 nystystä (11,8%).

Se, miksi NiAu2 ja OSP2 näytteissä havaittiin selvästi vähemmän alueita kuin NiAu1 ja OSP1 -näytteissä, saattaa johtua siitä että ensiksi mainituissa näytteissä oli huomattavasti enemmän huokosia, joihin kertynyt hiontajäte saattoi deformoida näytteitä. Näiden näytteiden huomattavasti suuremman alueen tasainen hiominen oli myös vaikeampaa. On myös mahdollista, ettei kaikissa nystyissä ole erillisiä alueita.

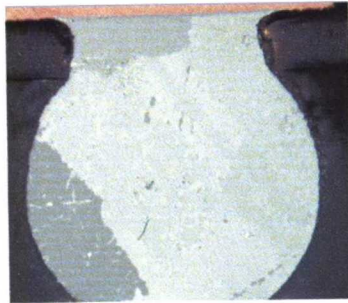
Hieman ongelmia tulkintaan tuo näytteen valmistuksen aikana tapahtuva nystyjen rekristallisaatio. Useimmiten rekristallisaatio on selvästi nähtävissä näytteen pinnalla. Tällaisessa alueessa on polarisaatiokuvissa havaittavissa paljon erisävyisiä pieniä alueita. Näytteen valmistuksen aikana rekristallisaatiota tapahtuu esimerkiksi näytteen pinnan naarmuuntuessa, jolloin rekristallisoitunut alue on tyypillisesti viiva. Tällainen alue voi kulkea havaittujen aluerajojen poikki, kuten kuvasarjan 22 kuvassa 3. Joskus jokin alue voi olla kokonaan rekristallisoitunut, kuten kuvasarjassa 21 kuvissa 7 ja 8. Koko alueen

rekristallisoitumiseen syynä on kyseisen alueen kidesuunta. Tinan eri kidesuunnilla on erilainen kimmomoduuli, eli niiden rekristallisoimiseen tarvitaan eri suuruinen voima. Vaikka yksi alue olisi rekristallisoitunut, muut saman nystyn alueet voivat olla virheettömiä. Tämä tukisi oletusta siitä, että alueet eroavat toisistaan kidesuuntien suhteen. Löydetyillä alueilla tai niiden geometrioilla ei havaittu olevan yhteyttä nystyn paikkaan komponentissa. Toisaalta otos tutkimuksessa on erittäin pieni, joten tätä mahdollisuutta ei voida sulkea pois.

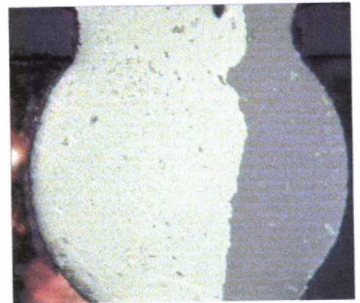
Polarisoidulla valolla havaitut rakenteet ovat varsin monimuotoisia, eikä yhtä tai useampaakaan tyypillistä rakennetta voida havaita. Kuvassa 23 on esitetty OSP1-komponenttien nystyissä esiintyviä rakenteita ja kuvassa 24 NiAu1-komponentin nystyjen rakenteita.



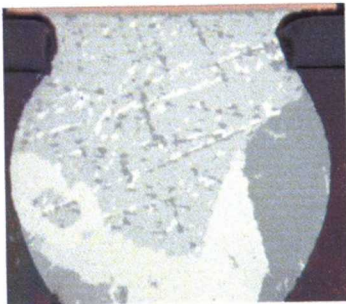
nysty7 L2



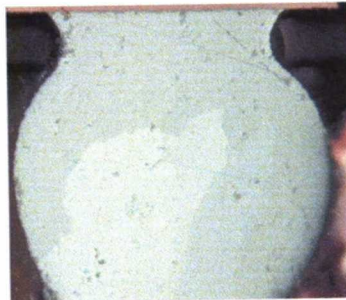
nysty10 L6



nysty1 L7



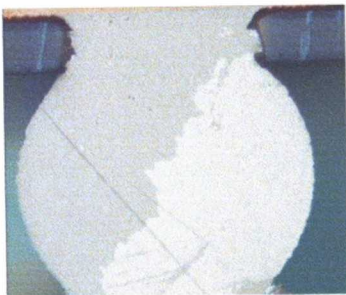
nysty4 L7



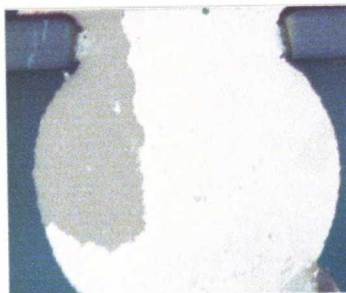
nysty5 L7



nysty12 L7



nysty9 L9

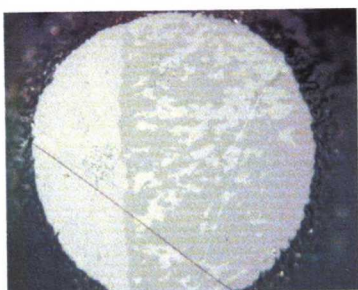


nysty11 L9

Kuva 23: OSP1-näytteen nystyissä esiintyviä rakenteita.



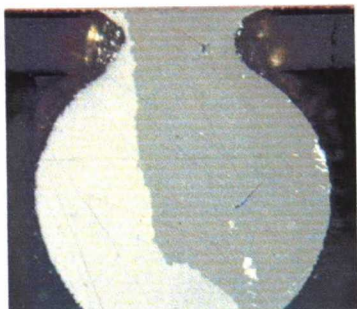
nysty3 L1



nysty11 L3



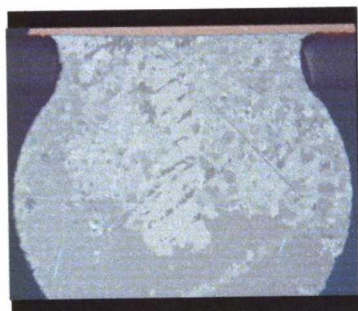
nysty5 L3



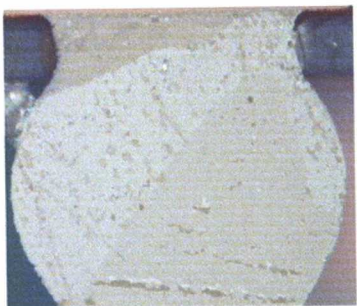
nysty13 L5



nysty4 L7



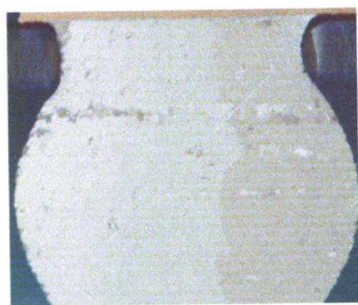
nysty3 L8



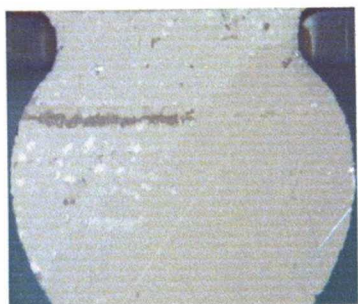
nysty1 L9



nysty9 L9



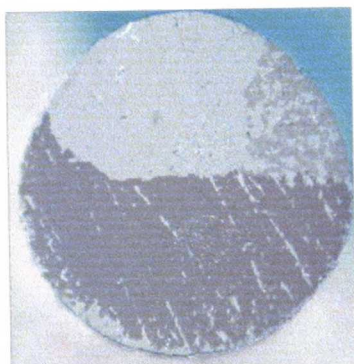
nysty11 L9



nysty12 L9

Kuva 24: NiAu1-nystyissä esiintyviä rakenteita.

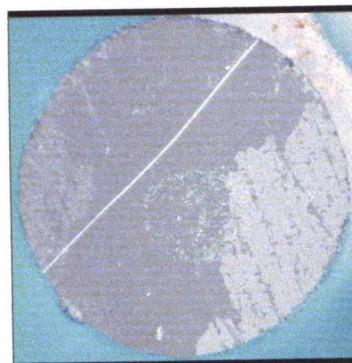
Myös ylhäältäpäin katsottuna rakenteet olivat hyvin moninaisia. Kuvassa 25 on esitetty joitakin OSP2-komponentissa tavattuja rakenteita ja kuvassa 26 NiAu2-komponentin juotenystyjen rakenteita.



rivi1 nysty8 L3



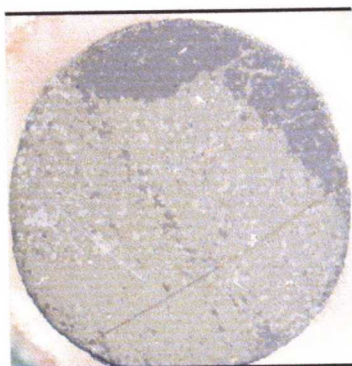
rivi2 nysty1 L4



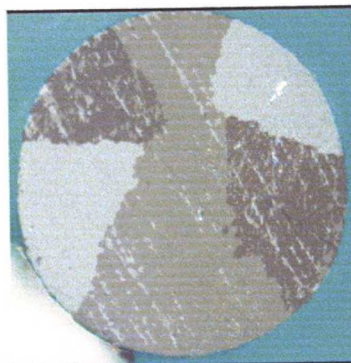
rivi3 nysty2 L3



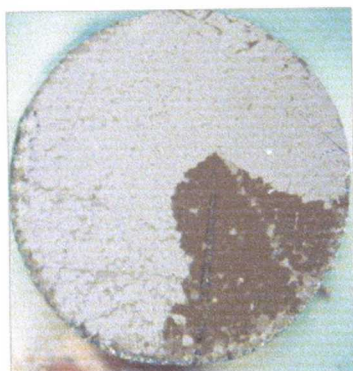
rivi3 nysty5 L3



rivi3 nysty9 L4

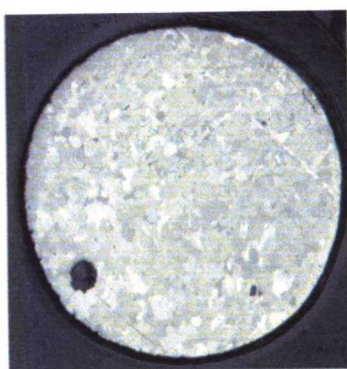


rivi3 nysty12 L3

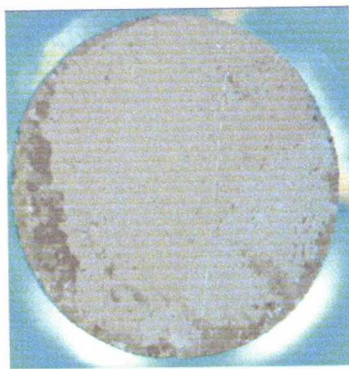


rivi6 nysty10 L4

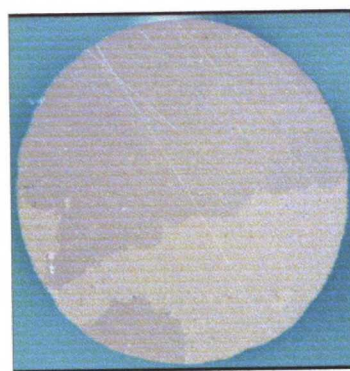
Kuva 25: OSP2-komponentin nystyjen rakenteita ylhäältäpäin katsottuna



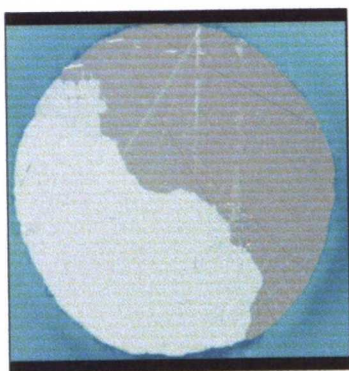
rivi1 nysty6 L1



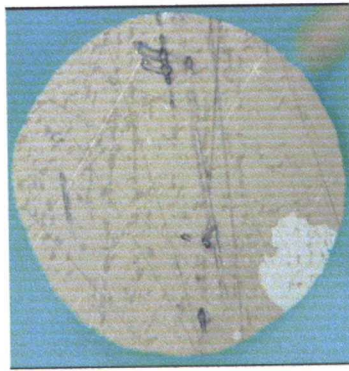
rivi1 nysty7 L5



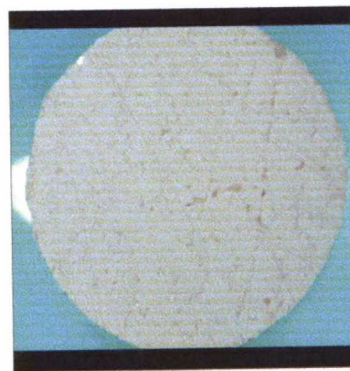
rivi3 nysty1 L4



rivi10 nysty13 L3



rivi12 nysty6 L5



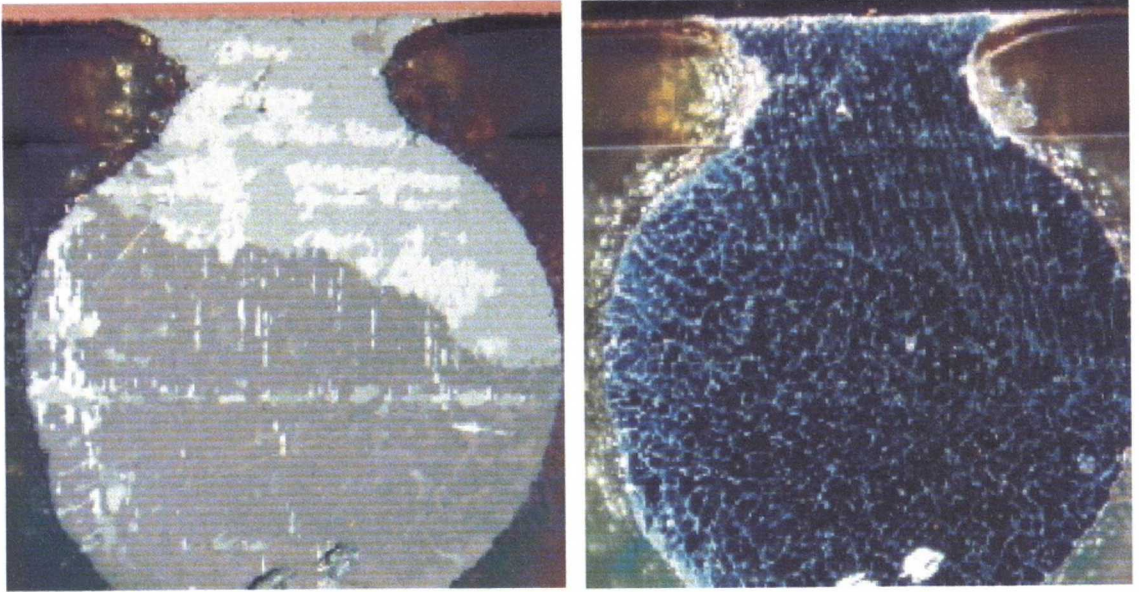
rivi13 nysty9 L5

Kuva 26: NiAu2-komponentin nystyjen rakenteita ylhäältäpäin katsottuna.

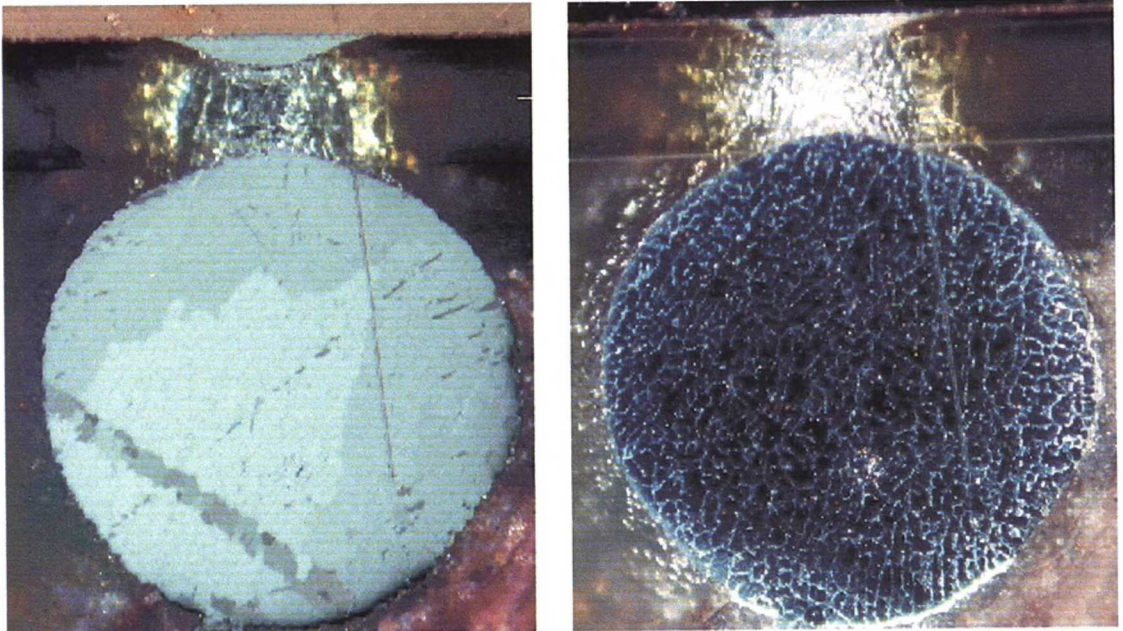
Etsaus ja dark field –kuvat

Juoteliitoksia tutkittiin myös etsaamisen jälkeen. Jos kiteet ovat samassa orientaatioissa polarisaatiokuvissa havaittujen alueiden sisällä, sen tulisi näkyä etsatuissa nystyissä. Joissakin tapauksissa alueiden raja oli selvästi havaittavissa ja alueen kiteet olivat saman suuntaisia (kuva 27), mutta useimmiten tämä ei pitänyt paikkaansa (kuva 28). Se, ettei rajaa useinkaan havaittu etsatuissa nystyissä, voi johtua kulmasta, josta rakennetta tarkasteltiin. Esimerkiksi kuvassa 27 ylemmän alueen kiteet ovat selvästi näkyvissä ja kasvavat alaspäin. Jos kiteet kasvavat kummassakin alueessa melkein kohtisuoraan tarkasteltavaa pintaa vastaan vain pienellä orientaatioerolla, rajan erottaminen on hyvin vaikeaa.

Etsatuissa kuvissa näkyy selkeästi rakenteen solumaisuus, joka oli havaittavissa myös polarisaatiokuvissa suurilla suurennoksilla.



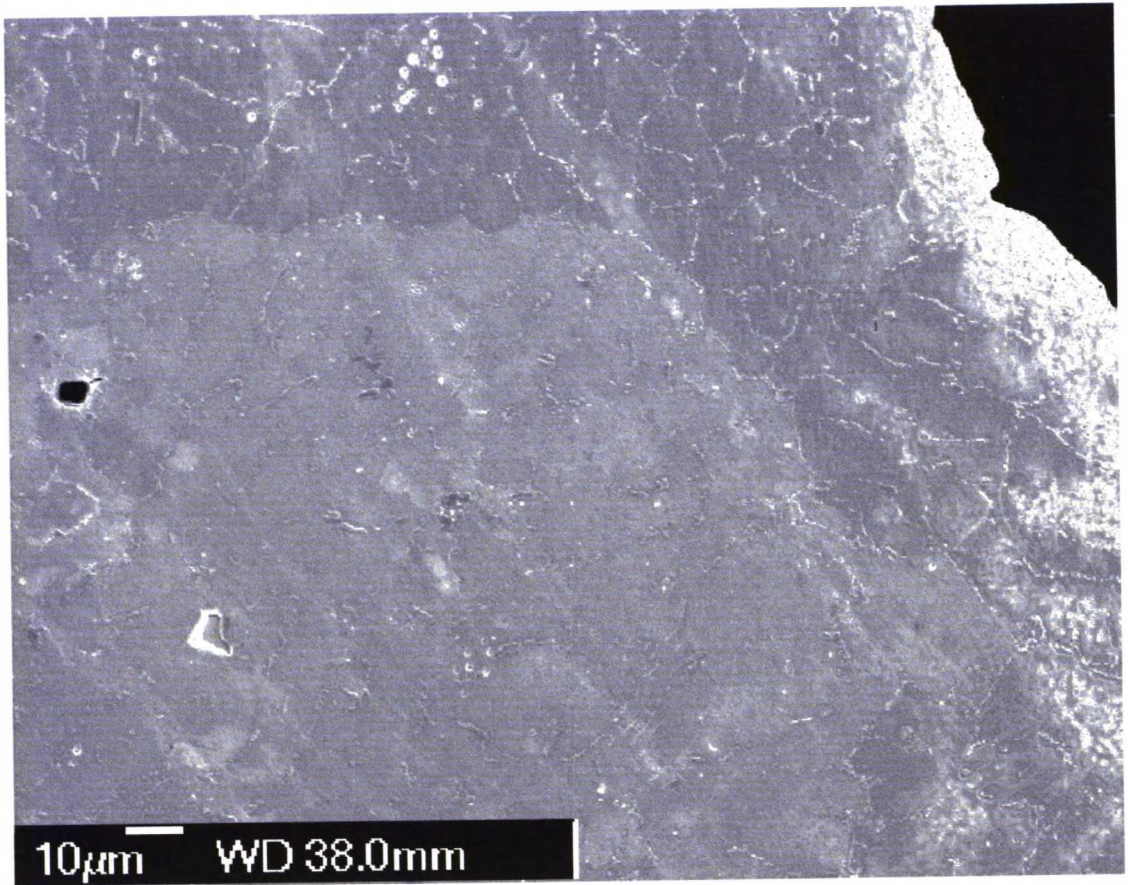
Kuva 27: Kuva OSP1-näytteen 12. nystystä: polarisaatiokuva etsaamattomasta nystystä (vasen) sekä dark field –kuva etsatusta kolmannesta leikkauksesta (oikea).



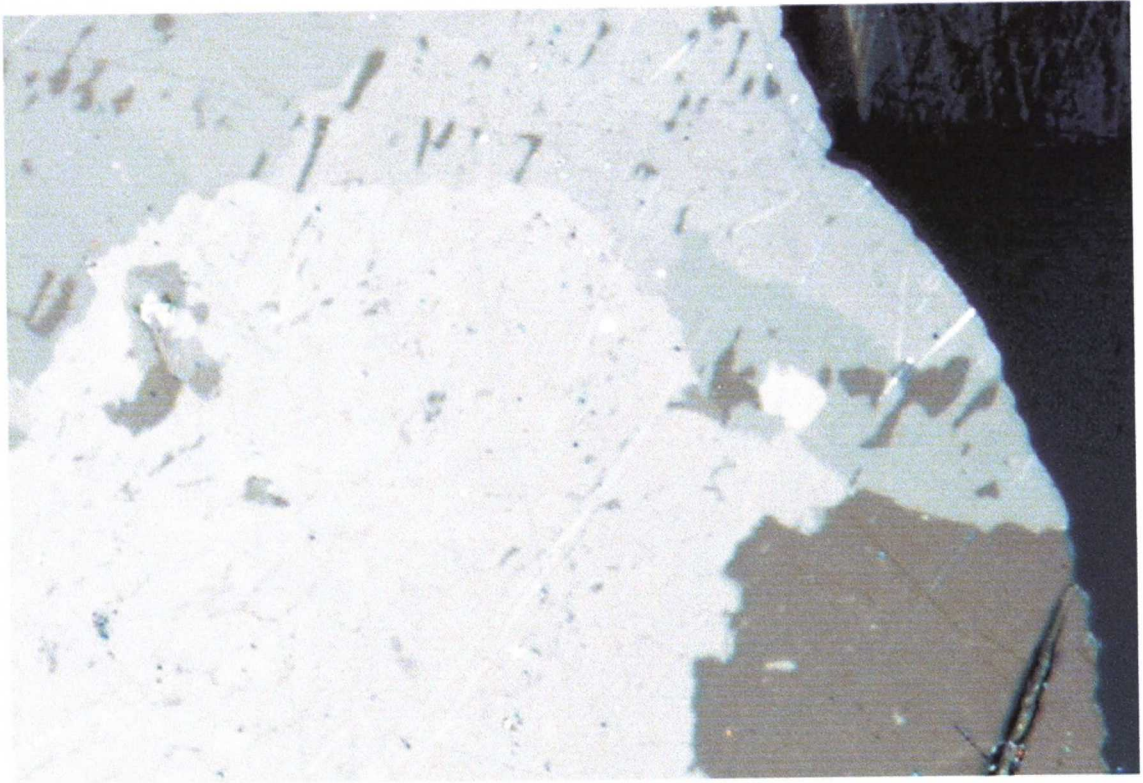
Kuva 28: OSP1-näytteen viides nysty viidennen leikkauksen jälkeen: polarisaatiokuva etsaamattomasta nystystä (vasen) ja dark field –kuva etsatusta nystystä (oikea).

Tutkittaessa etsattua nystyä SEMillä, havaittiin selvä ero eri alueiden välillä. Kuvassa 29 on esitetty SEM-kuva nystystä etsauksen jälkeen ja kuvassa 30 on sama nysty ennen

etsausta kuvattuna polarisoidulla valolla. Etsatussa kuvassa näkyy selkeästi sama raja kuin polarisaatioalueessa. Koska SEM-kuvassa alueiden välillä on värierö ja toisessa alueessa solurakenne näkyy selvemmin, vaikuttaa siltä, että käytetty etsi on jonkin verran selektiivinen kidesuunnan suhteen ja että alueiden orientaatiössä olisi tosiaan eroa, kuten aiemmin on oletettu.



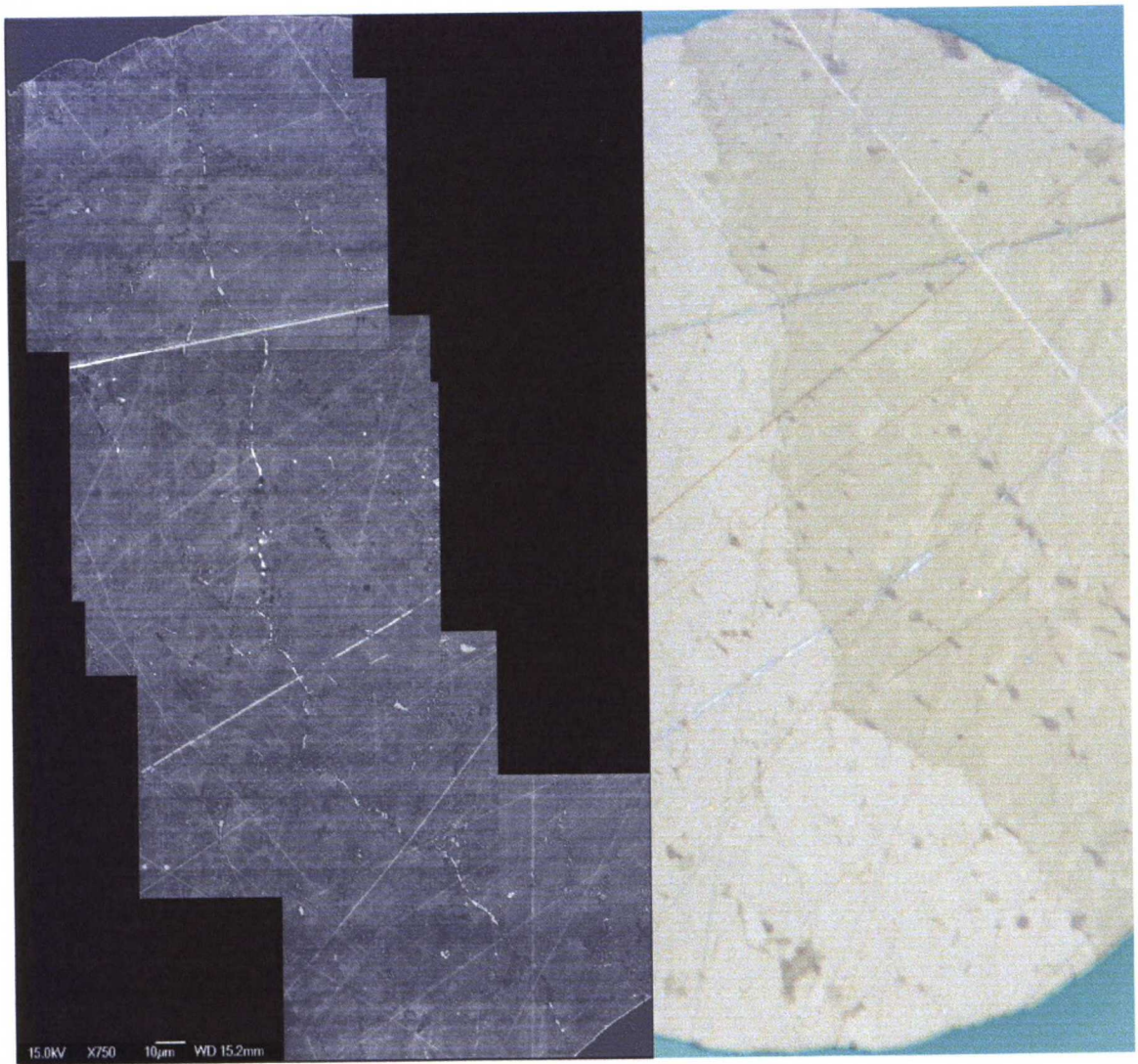
Kuva 29: SEM-kuva etsatusta NiAu 1:n nystystä numero 9, leikkaus 9



Kuva 30: Polarisaatio kuva NiAl_{1:n} nystystä 9 leikkauksen 9 jälkeen. Kuva on samalta alueelta kuin kuva 29.

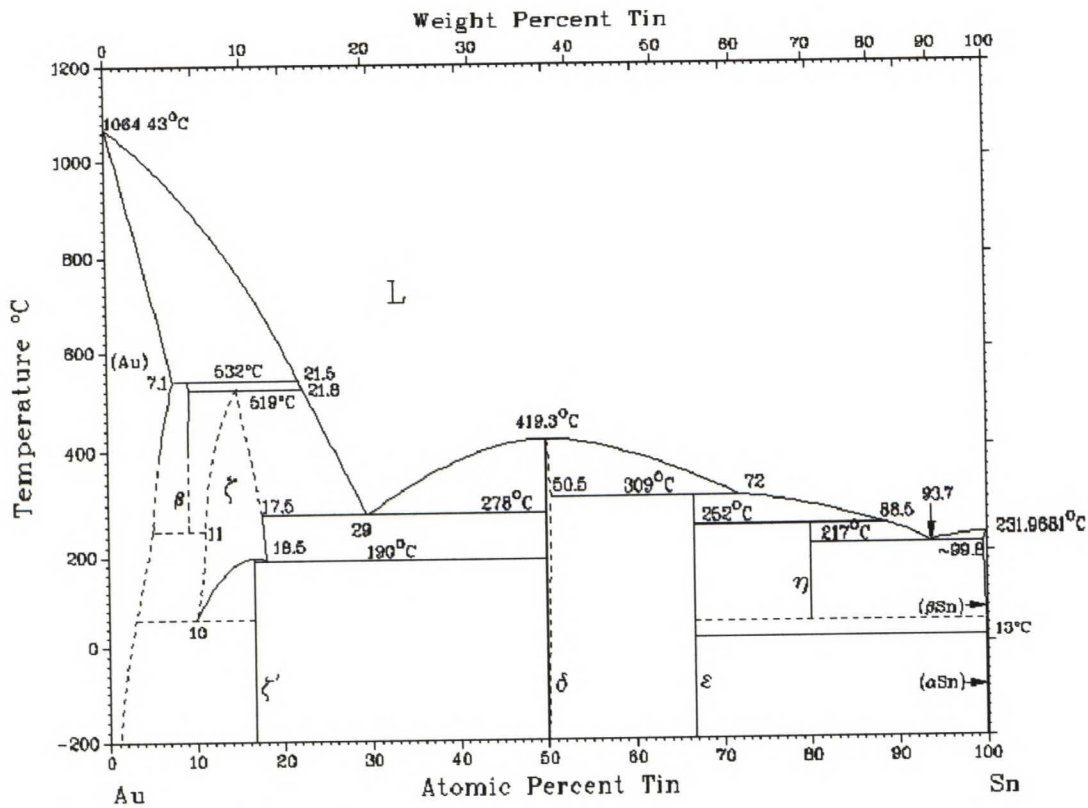
Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

SEMillä haluttiin tutkia, miten metallienväliset yhdisteet ovat jakautuneet nystyssä ja erityisesti polarisaatiokuvissa havaituilla rajoilla. Tutkimuksessa havaittiin, että alueiden rajoille oli kerääntynyt metallienvälisiä yhdisteitä. Kun tiedettiin, millaisia alueita nystyjen polarisaatiokuvissa näkyi, oli helppo seurata alueiden rajaa SEM-kuvissa näkyvien yhdisteiden perusteella (kuva 31).



Kuva 31: Polarisaatiokuva NiAu2-näytteen rivin 11 kolmannesta nystystä, sekä SEM-kuvat rajalla olevista metallienvälisistä yhdisteistä.

Erityisesti NiAu2:n nystyssä rajalla olevat yhdisteet olivat suurempia kuin muualla ja suurimmat niistä olivat $AuSn_4$ -partikkeleita. Kyseistä yhdistettä ei havaittu ainakaan samassa kokoluokassa nystyn solurajoilla, vaan se oli keskittynyt polarisaatiokuvissa havaittujen alueiden rajoille. On todennäköistä, että yhdistepartikkelit ovat syntyneet, kun nystyn viimeinen sula on jähmettynyt. Sulassa on sen verran vähän kultaa, että yhdiste syntyy jähmettymällä eutektisessä 217°C lämpötilassa (kuva 32). On erittäin epätodennäköistä, että sula rikastuisi kullasta niin paljon, että yhdiste syntyisi korkeammassa lämpötilassa. OSP-juoteliitoksissa kyseistä yhdistettä ei löytynyt yhtä paljoa, mutta se on odotettavissa, sillä näissä nystyissä kultapitoisuus on erittäin pieni.



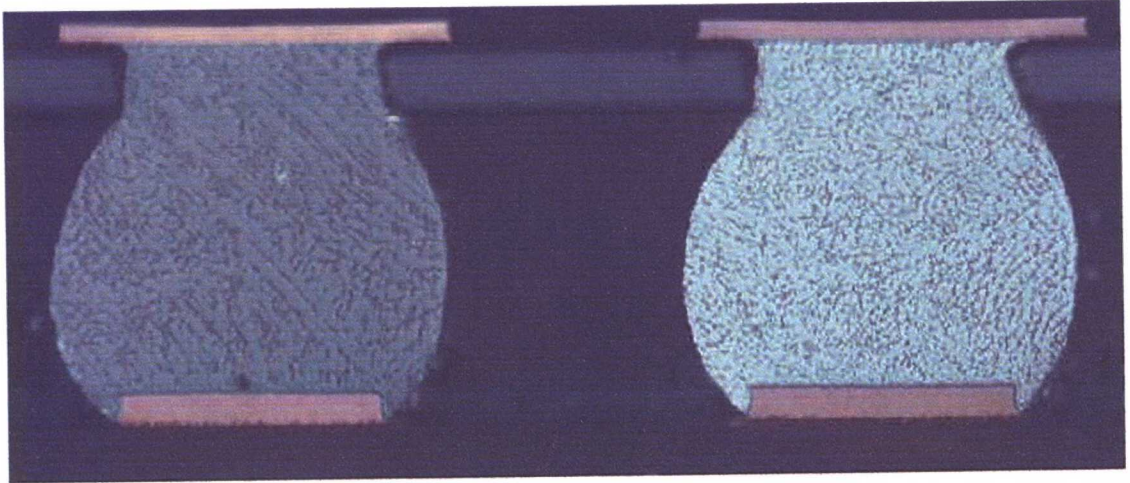
Kuva 32: AuSn-tasapainopiirros

Metallienvälisten yhdisteiden jakautumista alueiden rajalla sekä yhdisteiden koostumusta tutkittiin vain muutamista nystyistä, joten tilanne voi olla erilainen eri nystyissä. Aikaisemmissa tinaa koskeissa tutkimuksissa on kuitenkin havaittu, että seosaineet kulkeutuvat jähmettymisen aikana erityisesti striation-rakenteen rajoille, joten tilanne voi olla samanlainen myös juoteliitoksissa.

Vaikka vaikuttaa selvältä, että alueiden välillä on orientaatioero, sitä ei tässä tutkimuksessa mitattu. Eron suuruuden määrittämiseksi olisi suositeltavaa tehdä kyseinen mittaus esimerkiksi röntgendiffraktion tai läpivalaisumikroskoopin avulla.

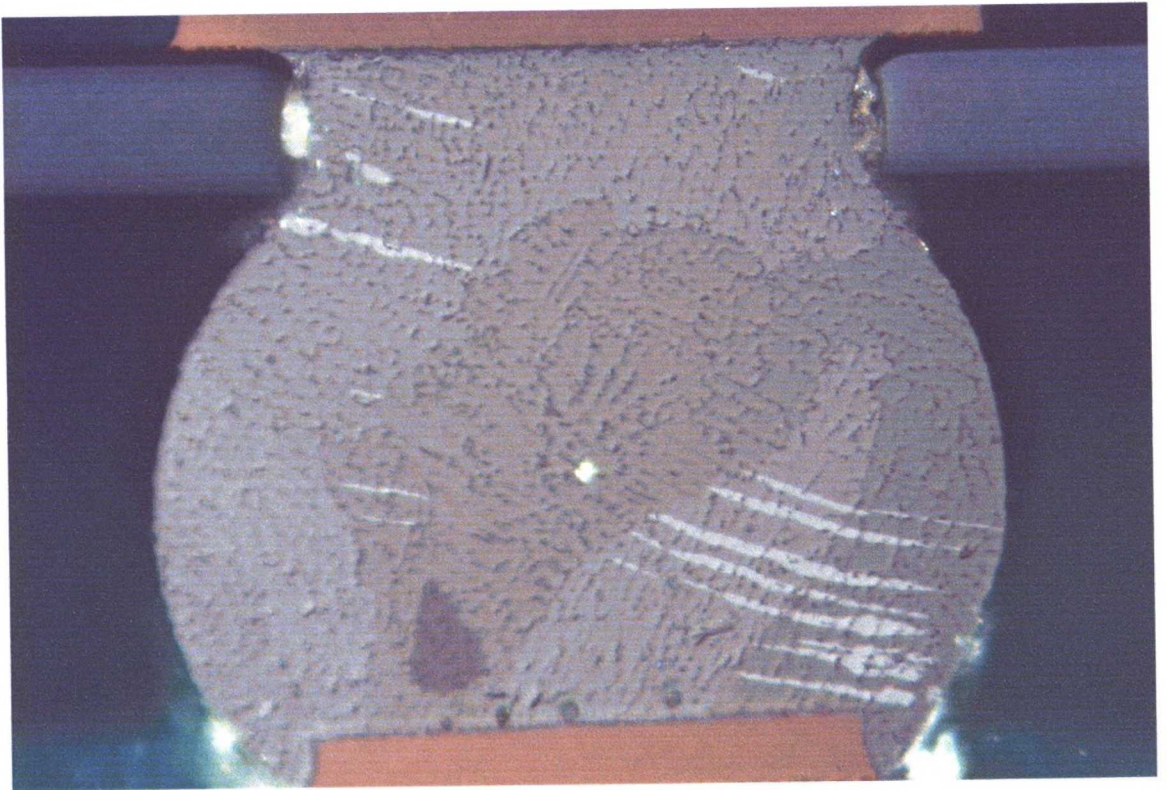
Myös nystyn sijainnin ja muun kokoonpanon vaikutus syntyvään jähmettymisrakenteeseen on vielä epäselvä. Vertailun vuoksi valmistettiin näyte myös CSP-komponentista, joka oli juotettu erilaiselle piirilevyille. Näytteen nystyissä ei havaittu lainkaan erillisiä alueita, mutta polarisaatiokuvissa vierekkäisten nystyjen väri erosi toisistaan selvästi, joten niiden

rakenteen orientaatio lienee erilainen (kuva 33). Tämä osoittaa, että rakenteet voivat poiketa eri kokoonpanojen välillä hyvinkin merkittävästi.



Kuva 33: Yhdestä alueesta muodostuneet CSP-nystyt. Polarisaatiokuva.

Tommi Reinikainen on tutkinut pudotettujen CSP-komponenttien SnAgCu-juoteliitoksia polarisoidulla valolla. Hän havaitsi, että pudotustestauksen jälkeen nystyjen kulmissa näkyi kaksosia siellä, missä jännityksen oletetaan olevan suurimmillaan. Kaksostunut alue joko muutti suuntaansa, kun se eteni polarisaatiokuvissa havaitusta alueesta toiseen, tai pysähtyi kokonaan näiden alueiden rajalle. Tilanne on nähtävissä kuvassa 34 [Rei04]. Erot kaksostuneen alueen etenemisessä eri alueissa vahvistavat oletusta, että havaitut alueet ovat keskenään eri orientaatioissa. Vaikuttaa myös siltä, että alueilla on ainakin jonkinlaista vaikutusta jännitysten jakautumiseen nystyn sisällä ja siten myös mekaaniseen kestävyYTEEN.



Kuva 34: CSP-komponentin juotenysty pudotustestin jälkeen. Polarisoidulla valolla otettu kuva. [Rei04]

Yhteenveto

Tutkimustulokset viittaavat vahvasti siihen, että juotenystyjen sisällä on jähmettymisen aikana syntyneitä laajempia alueita, joita voidaan kutsua solukoiksi. Solukko on muodostunut lukuisista, yhdensuuntaisista soluista. Solukkojen välisille rajoille on muodostunut metallienvälisiä yhdisteitä. Yhdisteitä on myös solurajoilla, mutta ei niin paljon, eikä niin yhtenäisinä jonoina, kuin solukkojen välisillä rajoilla. Solukot ovat keskenään eri orientaatioissa ja niiden koko ja muoto on hyvin vaihteleva. Tyypillisesti yhdessä juoteliitoksessa on kaksi tai kolme solukkoa, jotka yleensä ulottuvat koko liitoksen läpi komponentin rajapinnalta piirilevyille saakka.

Solukkorakenteen uskotaan vaikuttavan juoteliitoksen mekaaniseen kestävyYTEEN. Jos solukkoraja on kohdassa, johon kohdistuu suuria jännityksiä, on hyvin todennäköistä, että rajalla tapahtuu plastista deformaatiota, joka on edellytyksenä särön ydintymiselle ja kasvulle. Luotettavuustesteissä havaittuja murtumapolkuja ei pystytty suoraan selittämään tässä tutkimuksessa havaituilla rakenteilla, mutta asia vaatii tarkempaa tutkimusta. Eri nystyihin kohdistuu erilaisia jännityksiä, joten murtumalle suotuisa rakenne voi olla erilainen eri puolilla komponenttia.

Lähdeluettelo

- [Ahe67] P.J. Ahearn, M.C. Flemings; Dendrite Morphology of a Tin-Bismuth Alloy, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 239, Oct. 1967, s.1590-1593
- [Cha64] B. Chalmers; Principles of Solidification, John Wiley & Sons, Inc., 1964
- [Chi03] Yu-Fang Chiu, Ying-Ling Tsai, Weng-Sing Hwand; Mathematical modelling for the solidification heat-transfer phenomena during the reflow process of lead-tin alloy solder joint in electronics packaging, Applied Mathematical Modelling 27 (2003) s.565-579
- [Feu02] S. Wiese, F. Feustel, E. Meusel; Characterisation of constitutive behaviour of SnAg, SnAgCu and SnPb solder in flip chip joints, Sensors and Actuators A 99 (2002) s.188-193
- [Her89] Richard W. Hertzberg; Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, Third Edition, John Wiley & Sons, USA 1989
- [Kim03] K.S.Kim, S.H.Huh, K.Suganuma; Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu, Microelectronics Reliability 43 (2003) s.259-267
- [Kiv95] Jorma K. Kivilahti; Modeling Joining Materials for Microelectronics Packaging, IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology – Part B, Vol. 18, No. 2, May 1995
- [Kor01] Tia-Marje Korhonen; AgSn-based solder alloys and solder/conductor interactions in lead-free electronics
- [Kur89] W. Kurz, D.J. Fisher; Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications 1989
- [Moo00] K.-W. Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Biancaniello, C.A. Handwerker; Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys, Journal of Electronic Materials, Vol. 29, No. 10, 2000
- [Nar04] K. Narayan Prabhu, Rantej Bali, Rajat Ranjan; Effect of substrate surface texture and flux coating on the evolution of microstructure during solidification of lead free Sn-3,5Ag solder alloy, Materials and Design, julkaistaan myöhemmin vuonna 2004

- [Oha67]** S. O'Hara; Controlled growth of tin dendrites, *Acta Metallurgica*, vol. 15, Feb. 1967, s. 231
- [Pen01]** Weiqun Peng; Lead-free Electronic Assembly Based on Sn-Ag-Cu Solders, Licentiate thesis, 2001, HUT/EPT
- [Pla60]** T.S. Plaskett, W.C. Winegard; Cell to Dendrite Transition in Tin Base Alloys, *Canadian Journal of Physics*, vol. 38, 1960, s.1077-1088
- [Rei04]** Tommi Reinikainen; Deformation characteristics and microstructural evolution of SnAgCu solders, julkaistaan myöhemmin
- [Rob00]** Mark Robins; "The History of Pb-Free", *EP&P*, June 2000, s.6-10
- [Roc03]** O.L. Rocha, C.A. Siqueira, A. Garcia; Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloy, *Materials Science & Engineering A347* (2003) s.59-69
- [Saw96]** L.C. Sawyer, D.T. Grubb; *Polymer Microscopy*, Second edition, Chapman & Hall, 1996
- [Sta04]** Henkilökohtainen keskustelu FT Paul Starckin kanssa 17.3.2004
- [Teg51]** E. Teghtsoonian, B. Chalmers; The Macromosaic Structure of tin Single Crystals, *Canadian Journal of Physics*, vol.29,(1951), s.370
- [Wal55]** D. Walton, W.A. Tiller, J.W. Rutter, W.C. Winegard; Instability of a Smooth Solid-Liquid Interface During Solidification, *Transactions AIME*, Sept.1955, *Journal of Metals*, p.1023
- [War72]** J.C. Warner, J.D. Verhoeven; Morphology of Tin Dendrites in Near-Eutectic Alloys, *Metallurgical Transactions*, vol.3, April 1972, p.1001-1002
- [Was95]** R.J. Klein Wassink, M.M.F. Verguld; *Manufacturing Techniques for Surface Mounted Assemblies*, Electrochemical Publications Ltd, 1995
- [Wei63]** F. Weinberg; Solute Distributions in Directionally Solidified Rods of Dilute Sn-Ag Alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 227, Feb. 1963, p.231
- [Wei52]** F. Weinberg, B. Chalmers; Further Observations on Dendritic Growth in Metals, *Canadian Journal of Physics*, vol.30 (1952), p.488
- [Via93]** Paul T. Vianco, Darrel R. Frear; Issues in the Replacement of Lead-Bearing Solders, *JOM*, July 1993

[Zen01] Zeng, K.; Vuorinen, V.; Kivilahti, J.K.; Intermetallic reactions between lead-free SnAgCu solder and Ni(P)/Au surface finish on PWBs, Electronic Components and Technology Conference, 2001, Proceedings, 51st, 29 May-1 June 2001, p.693-698